

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGEM

**CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MICROQUÍMICA  
DE FILMES DE NITRETO DE CROMO DEPOSITADOS POR MAGNETRON  
SPUTTERING DESBALANCEADO**

Marcos José Hoffmann de Senna  
Engenheiro Químico

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Ciência dos Materiais.

Porto Alegre  
1996

ESCOLA DE ENGENHARIA  
BIBLIOTECA

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Ciência dos Materiais, e aprovada, em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Profa. Dra. Iduvirges Lourdes Müller

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Joel Louis Rene Muzart - UFSC

Prof. Dr. Wido Herwig Schreiner - UFPR

Prof. Dr. Sergio Ribeiro Teixeira - UFRGS

Profa. Dra. Virginia Costa Kieling - UFRGS

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker  
Coordenador do PPGEM

## AGRADECIMENTOS

À Profa. Iduvirges Lourdes Müller pela orientação, apoio, incentivo e amizade.

Ao Prof. Joseph E. Greene pela hospitalidade e por ter proporcionado a extraordinária experiência profissional que tive durante minha estadia na Divisão de Materiais Eletrônicos do Coordinated Science Laboratory, na University of Illinois at Urbana-Champaign.

Ao Beto e à Gelsa pela constante presença como leais amigos.

Aos colegas do Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) pelo companheirismo e amizade.

Aos colegas do LACOR e do LAPOL pela amizade e incentivo.

A todos os professores, colegas e funcionários do PPGEMM e do DEMET.

Ao Dr. Mauro Roberto Sardela, Jr. pela amizade e pelas valiosas sugestões.

Ao Dr. Ivan Petrov pela supervisão constante e as muitas discussões e trocas de idéias.

Aos colegas do Coordinated Science Laboratory, especialmente a Daniel Bergstron, Glenn Glass e ao Dr. Mohamed Al-Hasan, por sua amizade e sugestões.

Aos técnicos do Materials Research Laboratory, especialmente à Dra. Vania Petrova e à Dra. Nancy Finnegan, pelas úteis discussões a respeito de técnicas de análise de superfície e de microscopia eletrônica de transmissão e de varredura.

Ao CNPq e à CAPES pelo suporte financeiro.

À Rosane pela compreensão, carinho e apoio em todos os momentos.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	V
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	VII
RESUMO.....	IX
ABSTRACT.....	X
INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	2
2.1. Caracterização de plasmas.....	2
2.2. Bombardeamento iônico do filme em crescimento .....	4
2.3. Filmes de nitretos de metais de transição.....	5
2.3.1. Filmes de nitreto de cromo.....	6
3. MÉTODO EXPERIMENTAL.....	6
3.1. Sistema de deposição.....	8
3.2. Substratos.....	10
3.3. Caracterização do plasma.....	10
3.4. Caracterização dos filmes.....	11
4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	13
4.1. Caracterização do plasma.....	13
4.2. Difração de raios-x.....	14
4.2.1. Filmes depositados sobre SiO <sub>2</sub> .....	14
4.2.2. Filmes depositados sobre MgO.....	14
4.3. Microscopias eletrônicas de transmissão e de varredura.....	19
4.4. Espectroscopia Auger e espectrometria de Rutherford back-scattering.....	37
4.5. Propriedades intrínsecas.....	41
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	42
5.1. Filmes sobre SiO <sub>2</sub> .....	42
5.2. Filmes sobre MgO.....	45
5.3. Propriedades intrínsecas.....	48
6. CONCLUSÕES.....	50
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	52



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Curva potencial-corrente de uma sonda eletrostática imersa em um plasma usado em sputtering .....	3
Figura 2 - Câmara de crescimento em ultra-alto vácuo com <i>unbalanced magnetron</i> .....	8
Figura 3 - Efeito sobre o plasma, durante deposição por sputtering, ao superpor um campo magnético externo $B_{ext}$ , o qual (a) se opõe, e (b) reforça o campo do ímã permanente externo do magnetron.....	9
Figura 4 - Difratograma de raios-x (varredura $\theta$ - $2\theta$ ) de filmes de nitreto de cromo depositados sobre $SiO_2$ , com (a) $J_{N_2^+}/J_{Cr} = 0,13$ e (b) $J_{N_2^+}/J_{Cr} = 4,27$ .....	16
Figura 5 - Espectro de difração de raios-x de filme de nitreto de cromo crescido sobre $SiO_2$ , com $P_{N_2} = 5$ mTorr e $B_{ext} = 0$ .....	17
Figura 6 - Difratograma de raios-x de alta resolução de filmes de nitreto de cromo depositados sobre $MgO$ (001) a $500^\circ C$ , com (a) baixo e (b) alto fluxo iônico para o substrato..	18
Figura 7 - Imagem de TEM, vista de topo, campo claro, com respectivo padrão de difração de elétrons, de filme de $CrN$ depositado sobre $SiO_2$ , $P_{N_2} = 20$ mTorr, com $J_{N_2^+}/J_{Cr} = 0,13$ .....	21
Figura 8 - Imagem de TEM, vista de topo, campo claro, com padrão de difração de elétrons, de filme de $CrN$ crescido sobre $SiO_2$ , com $P_{N_2} = 20$ mTorr, $J_{N_2^+}/J_{Cr} = 4,27$ .....	22
Figura 9 - Imagem de TEM, vista de topo, campo claro, com padrão de difração de elétrons, de filme de $CrN$ depositado sobre $SiO_2$ , $P_{N_2} = 5$ mTorr, $B_{ext} = 0$ .....	23
Figura 10 - Imagens de SEM mostrando a seção transversal de filmes de $CrN$ depositados sobre $SiO_2$ , com (a) $P_{N_2} = 20$ mTorr, $B_{ext} = + 70$ G e (b) $P_{N_2} = 5$ mTorr, $B_{ext} = 0$ .....	24
Figura 11 - Imagem de SEM de filme de nitreto de cromo depositado sobre $SiO_2$ a $250^\circ C$ , $P_{N_2} = 20$ mTorr, $V_b = - 150$ V.....	25
Figura 12 - Imagem de SEM de filme de nitreto de cromo depositado sobre $SiO_2$ a $250^\circ C$ , $P_{N_2} = 20$ mTorr, $V_b = - 150$ V.....	26
Figura 13 - Imagem de SEM de filme de nitreto de cromo depositado sobre $SiO_2$ a $250^\circ C$ , $P_{N_2} = 20$ mTorr, $V_b = - 150$ V.....	27
Figura 14 - Imagem de SEM de filme de nitreto de cromo depositado sobre $SiO_2$ a $250^\circ C$ , $P_{N_2} = 10$ mTorr, $B_{ext} = 0$ .....	28

Figura 15 - Imagem de XTEM, campo claro, com padrão de difração de elétrons, de filme de .....CrN crescido a 500 °C sobre MgO (001), $J_{N_2^+}/J_{Cr} = 0,13$ .....	29
Figura 16 - Imagem de XTEM, campo claro, de filme de CrN crescido a 500 °C sobre MgO .....(001), $J_{N_2^+}/J_{Cr} = 13$ .....	30
Figura 17 - Imagem de XTEM, campo claro, com padrão de difração de elétrons, de filme de .....CrN crescido a 500 °C sobre MgO (001), $J_{N_2^+}/J_{Cr} = 4,27$ .....	31
Figura 18 - Imagem de XTEM, campo claro, de filme de CrN crescido a 500 °C sobre MgO .....(001), $J_{N_2^+}/J_{Cr} = 4,27$ .....	32
Figura 19 - Imagem de XTEM, campo claro, de filme de CrN crescido a 500 °C sobre MgO .....(001), mostrando defeitos originados por degraus de clivagem.....	33
Figura 20 - Imagem de SEM da superfície de filme de CrN crescido a 500 °C sobre MgO (001) .....clivado.....	34
Figura 21 - Imagem de SEM da superfície de filme de CrN crescido a 500 °C sobre MgO (001) .....clivado.....	35
Figura 22 - Imagem de XTEM, campo claro, com padrão de difração de elétrons, de filme de .....CrN, com espessura de 3 $\mu m$ , crescido a 500 °C sobre MgO (001), ..... $J_{N_2^+}/J_{Cr} = 4,27$ .....	36
Figura 23 - Espectros de AES no modo diferenciado, $dN(E)/dE$ , de filmes de CrN crescidos .....sobre $SiO_2$ , com (a) $J_{N_2^+}/J_{Cr} = 0,13$ e (b) $J_{N_2^+}/J_{Cr} = 4,27$ .....	38
Figura 24 - Perfil de profundidade de AES de filmes de CrN crescido a 250 °C sobre $SiO_2$ , ..... $P_{N_2} = 20$ mTorr, $J_{N_2^+}/J_{Cr} = 4,27$ .....	39
Figura 25 - Perfil de profundidade de AES de filme de CrN crescido sobre MgO (001), ..... $P_{N_2} = 20$ mTorr, $J_{N_2^+}/J_{Cr} = 0,13$ .....	40

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AES = *Auger Electron Spectroscopy*

$a_0$  = parâmetro de rede do material *bulk*

$B_{\text{ext}}$  = campo magnético externo superposto ao ímã permanente do magnetron

$b_n$  = parâmetro de rede do filme na direção do crescimento

$b_s$  = parâmetro de rede do filme “no plano”

$E_d$  = energia por átomo metálico depositado

$E_f$  = módulo de Young do filme

$E_i$  = energia do íon incidente

$f(E)$  = função distribuição de energia dos elétrons

FWHM = *full width at half maximum*

GDMS = *Glow Discharge Mass Spectroscopy*

$j_i$  = corrente de saturação iônica

$J_i$  = fluxo iônico incidente sobre o substrato

$J_{\text{Me}}$  = fluxo metálico incidente sobre o substrato

$n_i$  = densidade iônica

$n_e$  = densidade eletrônica

RBS = *Rutherford Back-scattering Spectrometry*

SEM = *Scanning Electron Microscopy*

TEM = *Transmission Electron Microscopy*

$T_e$  = temperatura do elétron

UHV = *ultra-high vacuum*

$V_b$  = potencial de *bias*

$V_F$  = potencial flutuante

$V_p$  = potencial do plasma

XTEM = *Cross-sectional Transmission Electron Microscopy*

XRD = *X-Ray Diffraction*

$\alpha_f$  = coeficiente de expansão térmica do filme

$\alpha_s$  = coeficiente de expansão térmica do substrato

$\sigma_{th}$  = tensão térmica residual no filme

$\varepsilon$  = deformação residual



## RESUMO

Filmes de nitreto de cromo foram depositados por magnetron sputtering desbalanceado, em atmosferas contendo  $N_2$  puro. Foram utilizados como substratos *wafers* de  $SiO_2$  amorfo e de  $MgO$  (001). Os filmes sobre  $SiO_2$  foram depositados a  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , e os filmes sobre  $MgO$  a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . A energia da partícula bombardeando a superfície durante a deposição e o fluxo dessas partículas para o substrato foram variados independentemente um do outro, permitindo que sua influência sobre a microestrutura resultante fosse determinada. A caracterização do plasma foi feita com o uso de sondas eletrostáticas. Para a caracterização dos filmes foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de transmissão de vista de topo e de seção transversal, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-x convencional e de alta resolução, difração de elétrons, espectrometria de Rutherford back-scattering e espectroscopia eletrônica Auger.

Os filmes depositados sobre  $SiO_2$  mostraram ser policristalinos monofásicos com estrutura cristalina correspondente a do  $CrN$ , e apresentaram forte orientação preferencial na direção (111). Um aumento no bombardeamento iônico sobre o substrato causou uma sensível densificação do filme, com diminuição da porosidade inter- e intra-colunar.

Os filmes obtidos sobre  $MgO$  (001) eram epitaxiais, com estrutura do  $CrN$ . O parâmetro de rede na direção do crescimento desses filmes aumentou em relação aos valores *bulk*, indicando a presença de tensão residual compressiva. Os filmes depositados com o uso de alta taxa de fluxo iônico para fluxo metálico  $J_i/J_{Me}$  eram completamente densos, enquanto que aqueles nos quais foi usado baixo fluxo ocorreu a formação de vazios de dimensões nanoscópicas.

A resistividade elétrica dos filmes epitaxiais foi influenciada por degraus existentes na superfície dos *wafers*, formados durante a etapa de clivagem.

A nanodureza dos filmes epitaxiais apresentou um valor de cerca de  $1300\text{ kgf mm}^{-2}$ .

## ABSTRACT

Chromium nitride films, typically 1  $\mu\text{m}$  thick, were grown on amorphous  $\text{SiO}_2$  at 250  $^\circ\text{C}$  and on  $\text{MgO}$  (001) at 500  $^\circ\text{C}$  by ultra-high-vacuum reactive unbalancing magnetron sputter deposition in pure  $\text{N}_2$  discharges. The effects of incident ion/metal flux ratio and ion energy on the film microstructure, texture, composition, morphology and stress state were examined using x-ray diffraction, transmission electron diffraction, transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, Rutherford back-scattering spectrometry and Auger electron spectroscopy.

Films grown on  $\text{SiO}_2$  presented a single-phase polycrystalline strongly (111)-oriented B1 NaCl-structure corresponding to  $\text{CrN}$ . In the absence of ion bombardment films deposited on  $\text{SiO}_2$  were underdense and exhibited high inter- and intra-grain porosity. A high-flux low-energy ion irradiation during deposition leads to film densification with a sharp decrease in porosity.

Films deposited on  $\text{MgO}$  (001) with low and high flux were epitaxial, demonstrating that epitaxiality was mainly determined by the temperature. Films deposited using high flux, however, showed a completely dense structure while those ones obtained using low flux presented some nanoscopic voids. Electrical resistivity of the epitaxial films was influenced by cleavage-induced steps in the substrate. Hardness of the epitaxial films, determined with a pyramidal nanoindenter, was about 1300  $\text{kgf mm}^{-2}$ .

## 1. Introdução

Filmes finos exercem um papel preponderante em produtos desenvolvidos pela tecnologia moderna, com aplicações abrangendo desde a deposição de películas decorativas de ouro, na indústria de jóias, até a fabricação de dispositivos eletrônicos, onde são empregados em vários níveis de metalização e como barreira de difusão em *chips*. Consequentemente, parâmetros microestruturais tais como o grau de cristalinidade, orientação cristalográfica, tamanho de cristalito, estrutura de defeitos e campos de deformação elástica e plástica figuram proeminentemente no projeto, desenvolvimento e análise de falhas de dispositivos contendo filmes finos.

Filmes finos de nitretos de metais de transição produzidos por deposição de vapor têm sido intensivamente estudados desde o início dos anos 80. O nitreto de cromo, em particular, tem demonstrado possuir interessantes propriedades físicas que justificariam o seu uso como revestimento resistente ao desgaste e à degradação ambiental (corrosão e/ou oxidação) [1-5]. Outra possível aplicação seria como absorvedor solar-seletivo [6]. Entretanto, como normalmente ocorre com filmes finos obtidos por deposição física ou química de vapor, as propriedades resultantes são em larga escala dependentes da microestrutura e da microquímica do filme, as quais por sua vez estão diretamente relacionadas às condições utilizadas durante o processo de deposição. Assim sendo, a adequada caracterização deste tipo de material envolve o preciso conhecimento das condições de processo e a análise detalhada da estrutura resultante.

Em um passado recente, o desenvolvimento do processo de *magnetron sputtering desbalanceado* tem conduzido à obtenção de filmes de alta qualidade, mesmo a temperaturas relativamente baixas (250 °C), o que deu origem a que novas teorias fossem propostas para explicar o complexo mecanismo de interação entre o bombardeamento da superfície do filme em crescimento com partículas iônicas energéticas, e a estrutura obtida.

Neste trabalho, obteve-se uma série de depósitos de nitreto de cromo sobre SiO<sub>2</sub> e MgO, variando-se as condições de deposição a fim de esclarecer alguns aspectos relativos à interação existente entre importantes parâmetros do processo de deposição por *magnetron sputtering reativo desbalanceado*, e a microestrutura e microquímica resultantes dos filmes.



## 2. Revisão da literatura

### 2.1. Caracterização de plasmas

Em sistemas que utilizam magnetron sputtering, um preciso controle do fluxo iônico para o substrato é necessário, o que implica em que sejam conhecidas as características do plasma na vizinhança do substrato.

Uma descarga luminescente pode, segundo Thornton [7], ser definido como uma região de relativamente baixa temperatura e baixa pressão gasosa, no qual um grau de ionização em um estado quase-neutro é sustentado pela presença de elétrons energéticos. A fim de estimar o fluxo iônico que pode ser extraído para o substrato, é necessário conhecer a densidade iônica  $n_i$  (ou a densidade eletrônica  $n_e \cong n_i$ ) e a função distribuição de energia dos elétrons  $f(E)$ . Os plasmas usados em *sputtering* podem diferir significativamente do conceito idealizado de plasma homogêneo, devido à presença de campos elétricos relativamente fortes na região do cátodo. Isto é especialmente verdade no caso de descargas luminescentes convencionais d.c., onde vários grupos de elétrons com diferentes energias médias têm sido registrados [8]. Entretanto, quando conduzindo medições em sistemas que operam em r.f. [9,10] e em descargas do tipo magnetron [11,7], permite-se assumir que a função distribuição de energia do elétron,  $f(E)$ , pode ser caracterizada por um valor aproximado da temperatura do elétron  $T_e$ .

Dentre as técnicas disponíveis de diagnóstico de plasmas, o uso de sondas eletrostáticas constitui o método mais eficiente para examinar plasmas usados em sputtering [12-15]. A técnica consiste em introduzir no plasma um pequeno eletrodo metálico, ou sonda, de área conhecida e cuja forma seja facilmente descrita matematicamente; em consequência as formas usuais são esferas, cilindros e planos. A sonda é conectada eletricamente a uma fonte de tensão variável, que por sua vez é conectada a um segundo eletrodo de referência imerso no plasma. O eletrodo de referência é, no caso de se utilizar uma sonda única, muito maior do que a própria sonda. É comum usar o ânodo da descarga luminescente ou as paredes metálicas da câmara contendo o plasma como eletrodo de referência.

A curva corrente-potencial (I-V) característica de uma sonda é tipicamente como mostrado na Fig. 1. A forma geral da curva não depende fortemente dos detalhes da geometria da sonda ou do plasma em questão. A curva pode ser convenientemente dividida em três regiões. Quando a sonda é polarizada positivamente com relação ao potencial do eletrodo de referência



no plasma (convenientemente escolhido como zero), o fluxo de todas as partículas negativas para a sonda é coletada e ocorre saturação da corrente. Devido ao fato de os portadores de carga negativos serem usualmente elétrons, esta região da curva é denominada região de saturação de elétrons. Ainda que esta região seja, em geral, a mais fácil de descrever quantitativamente, as grandes correntes que são extraídas do plasma (tipicamente correntes de saturação de elétrons são cerca de duas ordens de magnitude maiores do que correntes de saturação iônica) frequentemente resultam em que o plasma seja seriamente perturbado pela medição, o que faz com que esta não seja uma boa região para se trabalhar.

Para potenciais um pouco menores do que zero, a sonda atua essencialmente como um seletor de energia, coletando somente aqueles elétrons que possuem energia suficiente para superar a barreira de potencial  $V$ . Assumindo que a distribuição de elétrons está em equilíbrio térmico, a corrente eletrônica coletada  $I_e$  é proporcional a  $\exp(eV/kT_e)$ , onde  $e$  é a carga elétrica,  $k$  é a constante de Boltzmann, e  $T_e$  é a temperatura do elétron. Consequentemente, um gráfico de  $I_e$  em função de  $V$  fornece uma linha reta a partir de cujo coeficiente angular  $T_e$  pode ser avaliado. Esta parte da curva I-V é denominada região de campo retardante (*retarding field region*).

Finalmente, para potenciais da sonda crescentemente negativos, chega-se a um ponto no qual nenhum elétron atinge a sonda e somente íons positivos são coletados. Esta região, que é a mais difícil de ser descrita quantitativamente, é utilizada para a determinação do fluxo iônico incidente no substrato.

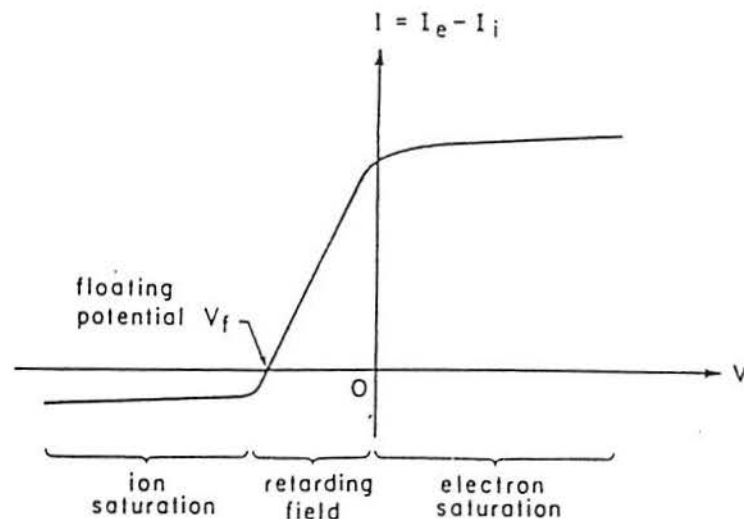


Fig. 1: Curva potencial-corrente de uma sonda eletrostática imersa em um plasma usado em sputtering. (Ref. [15]).

Petrov *et al.* [16,17] estudaram em detalhe o problema de, a partir de medidas utilizando sondas eletrostáticas, determinar parâmetros que permitem a caracterização do plasma, o que inclui a temperatura do elétron, as correntes de saturação eletrônica e iônica, as densidades eletrônica e iônica, e o potencial do plasma.

## 2.2. Bombardeamento iônico do filme em crescimento

O bombardeamento com íons de baixa energia ( $< 100$  eV) durante a deposição a partir de vapor tem sido reconhecida como uma poderosa ferramenta para influenciar significativamente a cinética de crescimento, a microestrutura, a composição e as propriedades físicas de filmes finos [18-21]. A energia do íon  $E_i$  e a razão entre o fluxo iônico e o de partículas neutras  $J_i/J_{Mc}$  incidindo no substrato são parâmetros fundamentais em deposição física de vapor auxiliada por bombardeamento iônico, e seu controle independente é essencial para conduzir investigações sistemáticas dos efeitos produzidos por este bombardeamento na microestrutura e na microquímica dos filmes [18,19].

A maior parte das investigações existentes tem se concentrado sobre condições de crescimento para as quais a razão dos fluxos íon/metal é menor do que 1 e a energia  $E_i$  é variada entre 100 e 500 eV [22]. Na ausência de bombardeamento iônico foi mostrado que filmes policristalinos de TiN e  $Ti_{1-x}Al_xN$  ( $x \leq 0,5$ ) depositados a temperaturas  $T \leq 350$  °C são pouco densos e apresentam estrutura colunar [23]. Bombardeamento iônico com  $E_i \geq 100$  eV e  $J_i/J_{Mc} \leq 1$ , durante a deposição, leva à densificação do filme, incorporação de defeitos e a uma estrutura mais equiaxial. No entanto, aumentar a energia do íon incidente também resulta em aprisionamento (*trapping*) de íons gasosos e no desenvolvimento de excessivas tensões de compressão [24,25].

Window e Savvides [26] demonstraram que as correntes iônicas para o substrato durante deposição por magnetron sputtering podem ser influenciadas por campos magnéticos que vazam do magneto do alvo. O valor deste campo,  $B_t$ , pode ser variado intencionalmente em uma faixa limitada, alterando as intensidades relativas dos pólos magnéticos interno e externo do alvo, ou seja, “desbalanceando” o magnetron. Petrov *et al.* [27] utilizaram um conceito similar para desenvolver um sistema de deposição por magnetron sputtering planar em ultra-alto vácuo, com um campo magnético axial externo variável  $B_{ext}$  superposto ao campo magnético permanente do magnetron. Neste caso, entretanto, o campo magnético líquido, e consequentemente o fluxo



iônico, no substrato pode ser variado sobre uma faixa muito mais ampla mantendo baixos valores de polarização (*bias*) do substrato. Desta forma, pode-se variar  $J_i/J_{Mc}$  amplamente enquanto  $E_i$  é mantido constante em um baixo valor, da ordem da energia de deslocamento do átomo na rede cristalina do seio do material. Usando um alto fluxo de tais íons de baixa energia é possível, mesmo a baixas temperaturas de deposição, controlar a microestrutura e a orientação preferencial do filme sem introduzir efeitos indesejáveis tais como tensão residual elevada, incorporação de defeitos e precipitação de outras fases [22].

### 2.3. Filmes de nitretos de metais de transição

Os nitretos de metais de transição apresentam propriedades físicas, mecânicas e químicas que permitem o seu uso em diversas aplicações. A alta dureza e resistência ao desgaste e a estabilidade térmica destes compostos faz com que eles sejam utilizados em aplicações tribológicas. Sua grande estabilidade química os torna atrativos como revestimentos resistentes à corrosão e oxidação. O conjunto destas propriedades qualifica estes materiais para serem usados na indústria eletrônica.

Na tecnologia de circuitos integrados de silício, barreiras de difusão são usualmente empregadas para inibir reações interfaciais entre camadas adjacentes de filmes finos (por exemplo, Si e Al) durante etapas de processamento que ocorrem em alta temperatura [28]. Vários compostos têm sido investigados como barreiras de difusão em metalização multinível, entre a camada superior (tipicamente Al) e as camadas inferiores de Si, silicetos,  $\text{SiO}_2$  e Au. Entretanto, tem sido relatado que muitos desses compostos usados como barreira falham em temperaturas tão baixas quanto 300 °C, permitindo a difusão e consequente formação de estruturas bimetalicas, como por exemplo o  $\text{Al}_2\text{Au}$  [29].

O TiN, que é um dos compostos utilizados como barreira de difusão, apresenta a desvantagem de oxidar rapidamente em temperaturas acima de aproximadamente 500 °C, formando uma camada que é predominantemente formada por  $\text{TiO}_2$  com estrutura do rutilo [30,31]. Ao invés de formar uma camada passiva estável, a grande diferença entre os volumes molares do TiN e do  $\text{TiO}_2$  resulta no desenvolvimento de tensão compressiva na camada de óxido a qual, numa espessura crítica, rompe e expõe nitreto não-oxidado à oxidação, até que a camada seja toda consumida [30]. McIntyre *et al.* [32] mostraram que a temperatura na qual ocorre oxidação significativa aumenta para cerca de 750 °C ao se ligar o TiN com o AlN para formar a estrutura policristalina metaestável  $\text{Ti}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$ .

O desempenho de circuitos integrados (CIs) avançados frequentemente é limitado pela confiabilidade das estruturas usadas em metalização multinível [34]. O alumínio (ou suas ligas) tem se constituído na metalização preferida para CIs de silício [34]. Para uso em CIs rápidos, no entanto, o Al torna-se inadequado, em virtude de sua resistividade (cerca de  $3 \mu\Omega \text{ cm}$ ) ser mais alta do que a desejada [34]. Desta forma, outros metais com resistividades mais baixas estão sendo considerados, dentre os quais o cobre tem atraído muita atenção [33,35]. Entretanto, o cobre apresenta alta reatividade química com outros materiais, e mostra ser suscetível à corrosão e oxidação nas condições de processamento e mesmo quando exposto ao ar, em ambiente úmido [36,37]. Relatos sobre a interação química do cobre com Si, metais, silicetos e óxidos são abundantes [38-47]. A corrosão ao ar ou em ambientes úmidos apresenta-se como um sério problema na metalização de interconexões de cobre em circuitos integrados, em função do que diversos materiais têm sido utilizados como camada de passivação, incluindo  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [48], TiN, Mo e W [49-51], Ta, Ti e TiW [34] e TiWN [28]. Contudo, mais estudos são necessários sobre revestimentos-barreira para proteção contra corrosão e oxidação, especialmente para filmes de cobre que necessitam ficar em contato com um dielétrico. Adicionalmente, a metalização com cobre em circuitos integrados de silício exige também a aplicação de camadas-barreira entre o filme e o substrato, devido à baixa adesão e à rápida difusão do cobre em  $\text{SiO}_2$  [50,52,53].

### 2.3.1. Filmes de nitreto de cromo

Filmes de nitreto de cromo possuem propriedades que permitem que eles sejam usados em diversas aplicações tecnológicas. Revestimentos de nitreto de cromo sobre aços são reconhecidamente duros e aumentam a resistência ao desgaste [54,55]. Tem sido reportado que a resistência ao desgaste do  $\text{CrN}_x$  é comparável ou maior do que a do TiN [56]. Segundo Ballhause *et al.* [3], revestimentos de Cr/ $\text{CrN}_x$  depositados sobre componentes de motocicletas podem substituir com vantagem o cromo duro eletrodepositado. Aplicações adicionais, especialmente o recobrimento de componentes do motor com  $\text{CrN}_x$  encontravam-se, segundo os autores, sendo desenvolvidas sob condições industriais. Schröer *et al.* [57] concluíram que filmes de nitreto de cromo podem oferecer significativa proteção contra a corrosão, desde que eles sejam livres de trincas e poros. Segundo Kawana e Ichimura [58], filmes de CrN têm maior resistência à corrosão em alta temperatura do que filmes de TiN. Outra possível aplicação de filmes de nitreto de cromo seria como absorvedor solar seletivo [6].



O nitreto de cromo apresenta duas formas de estrutura cristalina: CrN, cúbica de face centrada (estrutura do tipo B1-NaCl) e  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N, com estrutura hexagonal. Segundo Chiba *et al.* [2], as texturas e fases que compõem os filmes dependem muito da voltagem bias aplicada ao substrato (ou seja, do bombardeamento iônico da superfície do filme em crescimento) e da pressão de nitrogênio durante a deposição.

### 3. Método experimental

#### 3.1. Sistema de deposição

O sistema de deposição em ultra-alto vácuo (UHV) por magnetron sputtering desbalanceado, utilizado para deposição de filmes de nitreto de cromo no presente trabalho é mostrado de forma esquemática na Fig. 2 e consiste de uma câmara de aço inoxidável com 35 cm de diâmetro, evacuada por uma bomba turbomolecular de  $550 \text{ L s}^{-1}$ , e de uma câmara de introdução da amostra, evacuada separadamente por uma bomba turbomolecular de  $50 \text{ L s}^{-1}$ . O sistema opera com uma pressão-base de  $3 \times 10^{-9}$  Torr ( $4 \times 10^{-7}$  Pa). O alvo metálico do magnetron planar consiste de um disco de cromo (99,99 %) com 7 cm de diâmetro, resfriado a água e posicionado a 6,5 cm de distância do suporte do substrato. Um conjunto de ímãs permanentes, localizados fora da câmara de vácuo e atrás do alvo, produzem neste uma armadilha para elétrons. O campo magnético permanente, medido na superfície do alvo, tem uma componente normal de cerca de 1200 G no pólo central e de cerca de 300 G nos pólos externos, com uma componente máxima de cerca de 500 G aproximadamente a meio caminho entre os dois pólos.

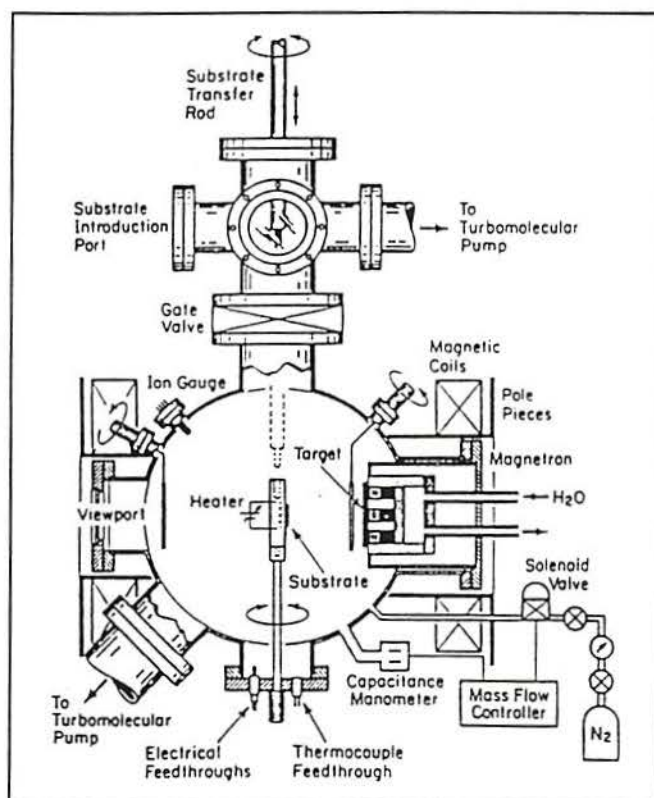


Fig. 2: Câmara de crescimento com *unbalanced magnetron*. (Ref. [22])

O processo de sputtering foi conduzido em  $N_2$  puro (99, 999%), injetado na câmara de deposição através de válvulas solenóide de alta precisão. Um manômetro de capacitância, junto com um controlador automático de fluxo de massa, foi utilizado para manter a pressão em 20 mTorr (2,7 Pa). Para fins de comparação, também foram depositados filmes aplicando *bias*. Adicionalmente, depositou-se filmes usando pressão de 5 mTorr e 10 mTorr de  $N_2$ . A corrente do plasma foi mantida em 0,50 A com o auxílio de uma fonte de corrente constante.

Um par externo de bobinas de Helmholtz com pólos de ferro foram utilizadas, como mostra a Fig. 3, para criar um campo magnético axial uniforme,  $B_{ext}$ , com um valor máximo de  $\pm 600$  G na região entre o alvo e o substrato. Os sinais positivo e negativo referem-se aos campos axiais  $B_{ext}$  auxiliando ou se opondo, respectivamente, ao campo do pólo externo do magnetron permanente.

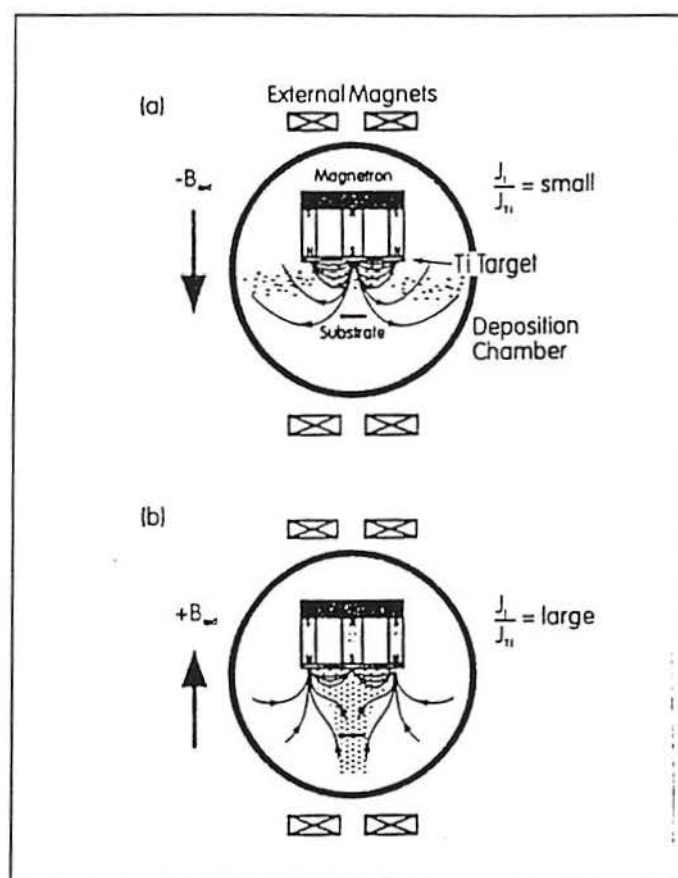


Fig. 3: Efeito sobre o plasma, durante deposição por sputtering, ao superpor um campo magnético externo  $B_{ext}$ , o qual (a) se opõe, e (b) reforça o campo do ímã permanente externo do magnetron. (Ref. [24])

### 3.2. Substratos

Dois tipos de substrato foram utilizados para a deposição: *wafers* de silício (001) termicamente oxidados, polidos, com dimensões de  $1 \times 1 \times 0,04 \text{ cm}^3$  (espessura da camada de óxido amorfo =  $3 \text{ }\mu\text{m}$ ), e *wafers* de MgO (001), clivados, com ou sem polimento. Os substratos foram limpos e desengraxados com sucessivas lavagens em banhos ultra-sônicos em triclouroetano, acetona, metanol, e água desionizada.

Os *wafers* foram montados, usando cliques de molibdênio, em suportes de tântalo aquecidos resistivamente. Um termo-par de cromel-alumel com  $0,25 \text{ mm}$  de diâmetro, conectado à amostra por uma gota de pasta condutora de prata, foi usado para monitorar a temperatura, mantida durante a deposição em  $250$  ou  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os substratos de MgO foram, imediatamente antes da deposição, submetidos a um processo de recozimento a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , durante uma hora. A espessura dos filmes foi tipicamente  $1 \text{ }\mu\text{m}$ .

### 3.3. Caracterização do plasma

As características do plasma nas vizinhanças do substrato foram determinadas como uma função de  $B_{\text{ext}}$  a partir de procedimentos sugeridos por Petrov *et al.* [17]. A sonda que media a corrente consistia de um disco de aço inoxidável de  $6 \text{ mm}$  de diâmetro montado em um orifício feito no centro de uma placa usada como substrato. A sonda foi posicionada com sua superfície no plano do substrato, e foi eletricamente isolada da placa por um *gap* de vácuo de  $0,25 \text{ mm}$ . A sonda e o suporte do substrato foram mantidos no mesmo potencial com respeito ao ânodo. A densidade de corrente de saturação iônica  $j_i$  foi medida no potencial flutuante, que corresponde ao potencial no qual as correntes eletrônica e iônica são iguais, ou seja, a corrente líquida coletada pela sonda é igual a zero. A temperatura do elétron  $T_e$ , os potenciais flutuante ( $V_F$ ) e de plasma ( $V_P$ ) do substrato foram determinados a partir das características potencial-corrente de uma pequena sonda cilíndrica, de  $4 \text{ mm}$  de comprimento por  $0,4 \text{ mm}$  de diâmetro, situada  $6 \text{ mm}$  acima da superfície do substrato. Seguindo procedimento comumente adotado, a temperatura do elétron  $T_e$  é especificada em eV, e é igual à energia correspondente a  $kT_e$ . Assim,  $1 \text{ eV}$  corresponde aproximadamente a  $11600 \text{ K}$ .

A razão entre os fluxos iônico e metálico  $J_i/J_{Me}$  foi determinada usando uma combinação de dados obtidos a partir da caracterização do plasma, de RBS e da taxa de deposição, a qual, por sua vez, foi obtida a partir da espessura do filme (medida por perfilometria, SEM e RBS) e



do tempo de deposição. O fluxo incidente de Cr sobre o substrato  $J_{Cr}$  foi obtido por RBS assumindo probabilidade de incorporação unitária do Cr ao filme em crescimento.

### 3.4. Caracterização dos filmes

As análises de RBS foram conduzidas usando um feixe de íons  $He^+$  de 2 MeV, incidente normal à superfície da amostra e com o detector situado a um ângulo de espalhamento de  $150^\circ$ . A composição dos filmes foi determinada pelo método da altura da superfície, analisando os dados de RBS com o programa de simulação RUMP [59], e foi empregada, junto com as larguras dos sinais de Cr de RBS, para computar as densidades numéricas por área  $N_{Cr}$ , em unidades de átomos de cromo por  $cm^2$ .

A microestrutura dos filmes foi investigada usando uma combinação de difração de raios-x (XRD), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de vista de topo e de seção transversal (XTEM) e microscopia eletrônica de varredura (SEM).

Para os filmes policristalinos, o sistema de XRD, equipado com um difratômetro de um cristal colimador de grafite, foi operado com radiação  $Cu K\alpha$  e as análises foram realizadas no modo difração do pó (45 kV, 20 mA, fenda divergente de  $1^\circ$ ), exceto no intervalo entre  $38$  e  $44^\circ$ , o qual foi analisado no modo monocristal (20 kV, 2 mA, fenda divergente de  $0,05^\circ$ ).

Os filmes monocristalinos foram também analisados por XRD de alta resolução, utilizando-se um difratômetro de duplo cristal. Neste caso, antes de atingir a amostra, o feixe de raios-x sofre uma reflexão num cristal de Si (111). Desta forma, as componentes  $K\alpha_2$  e  $K\beta$  são eliminadas, obtendo-se radiação  $Mo K\alpha_1$  monocromatizada,  $\lambda = 0,70930 \text{ \AA}$ . As análises de XRD de alta resolução foram conduzidas com tensão e corrente de 20 kV e 10 mA, respectivamente. As *rocking curves* foram obtidas através de varreduras  $\omega$ - $2\theta$  simétricas, ou seja, o ângulo de incidência era mantido igual ao ângulo de difração, com a amostra e o detector girando numa razão de 1:2.

As análises de TEM foram conduzidas em um microscópio Philips CM12, equipado com um filamento de  $LaB_6$ , operado a 120 kV. A preparação das amostras para microscopia de vista de topo consistiu em lixamento mecânico até uma espessura de aproximadamente  $50 \mu m$ , seguido por *ion milling* com  $Ar^+$ , a partir do lado do substrato, a fim de obter espécimes transparentes ao feixe de elétrons. O ângulo de incidência do feixe de íons foi progressivamente reduzido de  $20$  para  $15^\circ$ , mantendo a energia em 5 kV. Durante a etapa final do processo, o ângulo de incidência

e a energia foram reduzidos para 12° e 3 kV, respectivamente, a fim de impedir dano por radiação e para obter amostras com distribuição de espessura relativamente homogênea. Espécimes utilizados para XTEM foram preparados de maneira similar, exceto pelo fato do processo de *ion milling* ter sido conduzido com dois canhões de íons, que faziam *etching* alternadamente nas partes superior e inferior da amostra. Para a identificação da estrutura cristalina dos filmes utilizou-se o microscópio de transmissão no modo difração de elétrons, de maneira a se obter padrões de áreas selecionadas.

Para as observações de SEM utilizou-se um microscópio de alta resolução Hitachi S-800, operado a 20 kV e equipado com canhão de elétrons de emissão fria.

Espectroscopia eletrônica Auger (AES) foi utilizada para investigar a homogeneidade e pureza do filme, bem como a estrutura da interface filme/substrato. A análise foi conduzida usando um espectrômetro PHI 660 operando a uma pressão-base de  $1 \times 10^{-10}$  Torr, equipado com um analisador de espelho cilíndrico que tinha uma resolução de 0,2 %. Um feixe de elétrons com corrente de 70 nA e energia de 5 keV foi colimado sobre uma superfície pontual com cerca de  $0,20 \mu\text{m}^2$  de área. Para avaliar a composição do filme ao longo de sua espessura, realizou-se *depth profiling* (perfil de profundidade) com um feixe de íons  $\text{Ar}^+$  de 3 keV, incidindo sobre uma área de  $(0,4 \times 0,4) \text{ mm}^2$ , o que resultou em uma taxa de sputtering de 54 nm/min, referida ao  $\text{SiO}_2$  [60]. Para a determinação dos APPHs (Auger peak-to-peak height) nos perfis de profundidade, utilizou-se as transições do cromo Cr2 (LMM) em 529 eV, do nitrogênio N1 (KLL) em 381 eV, do oxigênio O1 (KLL) em 510 eV, e do carbono C1 (KLL) em 272 eV.



## 4. Resultados experimentais

### 4.1. Caracterização do plasma

As análises de GDMS indicaram que o fluxo iônico para o substrato era constituído em mais de 96 % por íons  $N_2^+$ . Os dados obtidos através de sonda eletrostática ( temperatura do elétron  $T_e$ , fluxo iônico para o substrato  $J_{N_2^+}$ , potencial flutuante  $V_F$ , potencial do plasma  $V_P$ ) e por RBS (fluxo de espécies metálicas  $J_{Cr}$ ) juntamente com as razões íon/metal ( $J_{N_2^+}/J_{Cr}$ ) encontram-se mostrados na Tabela 1. A variação em  $B_{ext}$ , de -70 a +140 G, teve pouco efeito na impedância da descarga do magnetron. A uma corrente constante do alvo de 0,50 A, a variação na voltagem foi menos do que 3%. Desta forma, a taxa de erosão do alvo não variou significativamente com  $B_{ext}$ , e a taxa de chegada de espécies metálicas ao substrato,  $J_{Cr}$ , permaneceu aproximadamente constante em  $3 \times 10^{15}$  átomos  $cm^{-2} s^{-1}$ . Entretanto, o fluxo de espécies iônicas,  $J_{N_2^+}$ , aumentou por um fator de 40, passando de 0,4 para  $15,6 \times 10^{15}$  íons  $cm^{-2} s^{-1}$ . Em consequência, a razão  $J_{N_2^+}/J_{Cr}$  aumentou na mesma proporção, passando de 0,13 para 5,20. A temperatura do elétron  $T_e$  nas vizinhanças do substrato aumentou levemente de 1,8 para 2,3 eV. Os potenciais flutuante e de plasma diminuíram, por seu turno, de  $V_F = -20$  V e  $V_P = -9$  V, com  $B_{ext} = -70$  G, a  $V_F = -33$  V e  $V_P = -21$  V, com  $B_{ext} = +140$  G. A diferença de potencial acelerando os íons em direção aos substratos eletricamente flutuantes permaneceu, portanto, relativamente constante em 11-12 V. Pode-se assumir que a maior parte dos íons incidentes no substrato experimentou esta diferença de potencial, já que o livre caminho médio entre colisões (cerca de 8 mm, para as condições utilizadas durante a deposição [22]), é cerca de uma ordem de magnitude maior do que a largura da “película” do substrato “d”, estimada, a partir da equação de Child-Langmuir [22], variar de 0,138 mm para  $V_S = 12$  V ( $V_S = |V_P - V_F|$ ) e  $j_i = 2,26$  mA  $cm^{-2}$  a 0,76 mm para  $V_S = 10,9$  V e  $j_i = 0,064$  mA  $cm^{-2}$ . Assim, a energia de cada íon  $N_2^+$  incidindo sobre a superfície,  $E_i$ , variou de 11 a 12 eV, já que  $E_i = e(V_P - V_F)$ . A energia transferida por átomo metálico depositado  $E_d (= E_i \times J_{N_2^+}/J_{Cr})$  variou de 1,4 eV a 62,4 eV, ao variar  $B_{ext}$  de -70 G a +140 G.

$B_{\text{ext}}$ (G)	$V_P$ (V)	$V_F$ (V)	$T_e$ (eV)	$J_{N_2^+} \times 10^{15}$ (cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	$J_{N_2^+}/J_{Cr}$	$E_i$ (eV)	$E_d$ (eV)
-70	-9,1	-20	1,8	0,4	0,13	10,9	1,4
0	-17	-28	2,1	9,3	3,10	11	34
+70	-20,5	-32,5	2,3	14,1	4,70	12	56,4
+140	-21	-33	2,3	15,6	5,20	12	62,4

Tabela 1: Dados obtidos a partir da caracterização do plasma usado na deposição de nitreto de cromo, com  $P_{N_2} = 20$  mTorr,  $I = 0,50$  A.

## 4.2. Difração de raios-x

### 4.2.1. Filmes depositados sobre SiO<sub>2</sub>

Os filmes de nitreto de cromo depositados sobre SiO<sub>2</sub>, com pressão de N<sub>2</sub> de 20 mTorr mostraram ter uma estrutura policristalina monofásica do tipo B1 (NaCl), correspondente ao CrN, com uma forte orientação preferencial na direção (111), independentemente de  $B_{\text{ext}}$ , ou seja, de  $J_{N_2^+}/J_{Cr}$ , conforme pode ser visto na Fig. 4. O valor do parâmetro de rede na direção do crescimento  $b_n$  foi de 0,4142 nm, praticamente igual ao valor do CrN *bulk* ( $a_0 = 0,4140$  nm [61]). Filmes depositados com pressão de 5 mTorr também apresentaram uma estrutura monofásica policristalina, com dois picos bem definidos e de magnitude similar, correspondentes aos planos (111) e (002) do CrN, como observado na Fig. 5. O valor de  $b_n$  aumentou para 0,4180 nm.

### 4.2.2. Filmes depositados sobre MgO

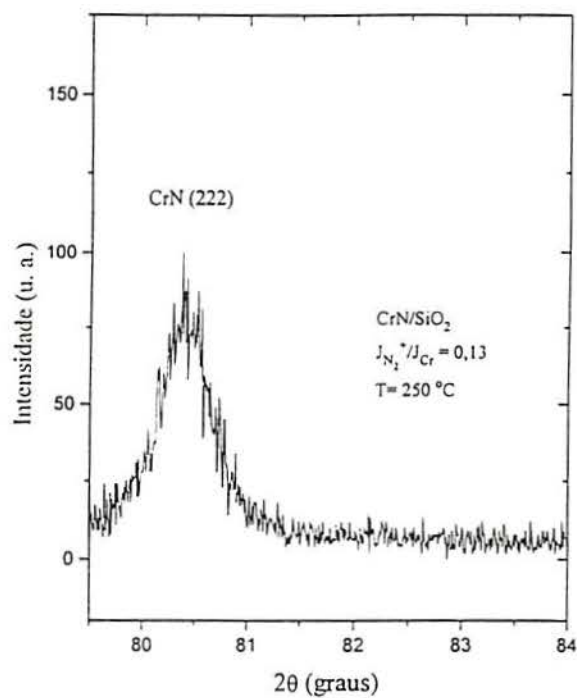
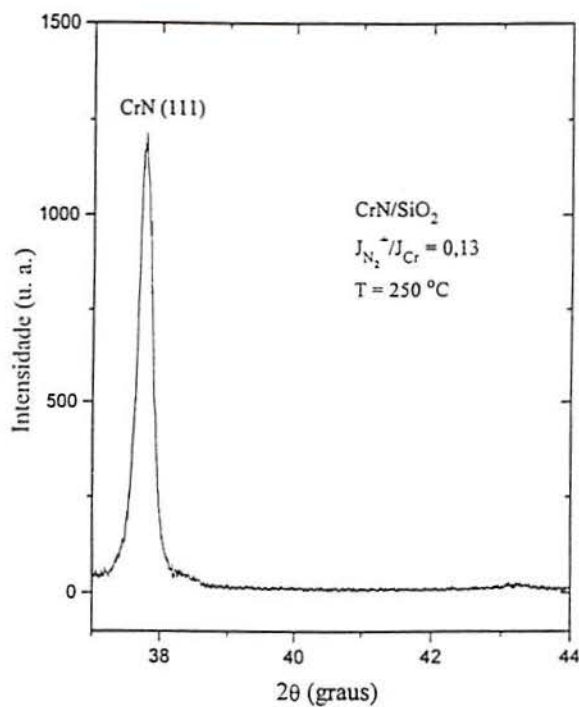
Os espectros de difração de raios-x de alta resolução dos filmes de nitreto de cromo depositados sobre MgO (001), a 500 °C, estão mostrados na Fig. 6. As análises de XRD indicaram que os filmes, crescidos sobre substratos polidos ou não, com qualquer dos valores de  $B_{\text{ext}}$  utilizados, eram epitaxiais. O parâmetro de rede na direção do crescimento do filme  $b_n$  aumentou cerca de 2% em relação aos valores *bulk*, indicando uma contração no parâmetro de rede “no plano” ( $b_s$ ) e, portanto, uma tensão residual de compressão. O aumento em  $b_n$  não mostrou ser dependente de  $J_i/J_{Me}$  ou da rugosidade superficial, na faixa de valores investigada. Os



filmes epitaxiais apresentaram um *mismatch* tetragonal de cerca de  $8 \times 10^{-3}$  e uma deformação residual compressiva aproximada de  $2,6 \times 10^{-6}$ , calculados a partir do valor de  $b_n$ .

A análise das *rocking curves* indicaram que a largura total a meia altura (*full width at half maximum*, FWHM) do filme variou com a espessura. O valor de FWHM do pico do CrN (002) de filmes depositados sobre substratos não polidos aumentou de  $0,050^\circ$  em  $2\theta$  para a espessura de  $0,5 \mu\text{m}$ , passando a  $0,053^\circ$  para  $1 \mu\text{m}$ , e atingindo  $0,067^\circ$  no filme com espessura de  $3 \mu\text{m}$ . Os filmes depositados sobre substratos polidos apresentaram FWHM menor do que os somente clivados ( $0,050^\circ$  e  $0,053^\circ$ , respectivamente, para o filme com espessura de  $1 \mu\text{m}$ ). O valor de FWHM dos filmes não mostrou dependência com o fluxo iônico para o substrato. O FWHM do substrato, correspondente ao pico do MgO (002), foi de  $0,030^\circ$ , independente do polimento.

a)



b)

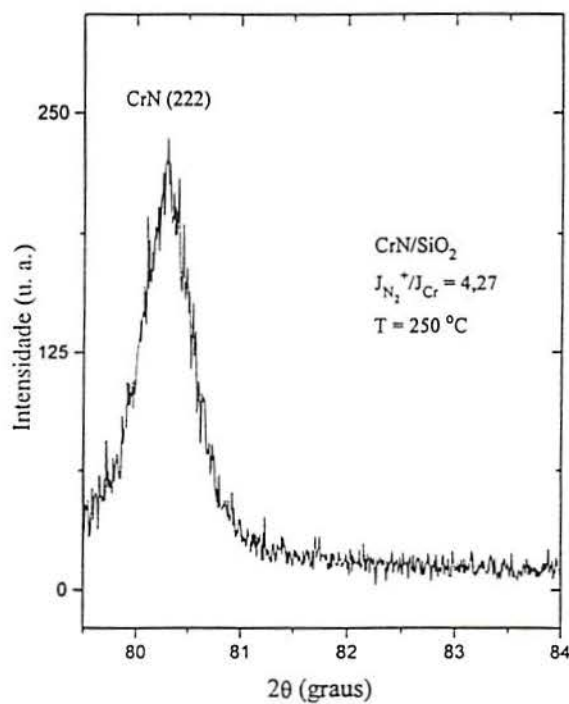
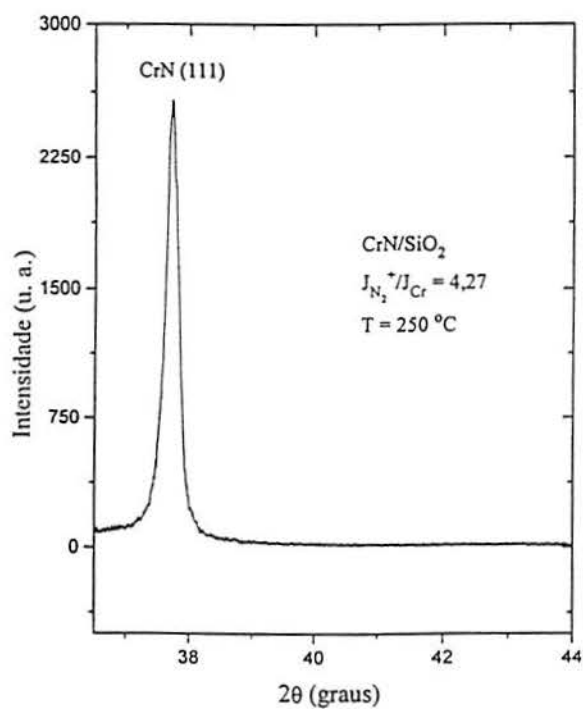


Fig 4: Difratoograma de raios-x (varredura  $\theta$ - $2\theta$ , radiação  $\text{Cu K}\alpha$ ) de filmes de nitreto de cromo depositados sobre SiO<sub>2</sub>, com (a)  $J_{N_2^+}/J_{Cr} = 0,13$  e, (b)  $J_{N_2^+}/J_{Cr} = 4,27$ .

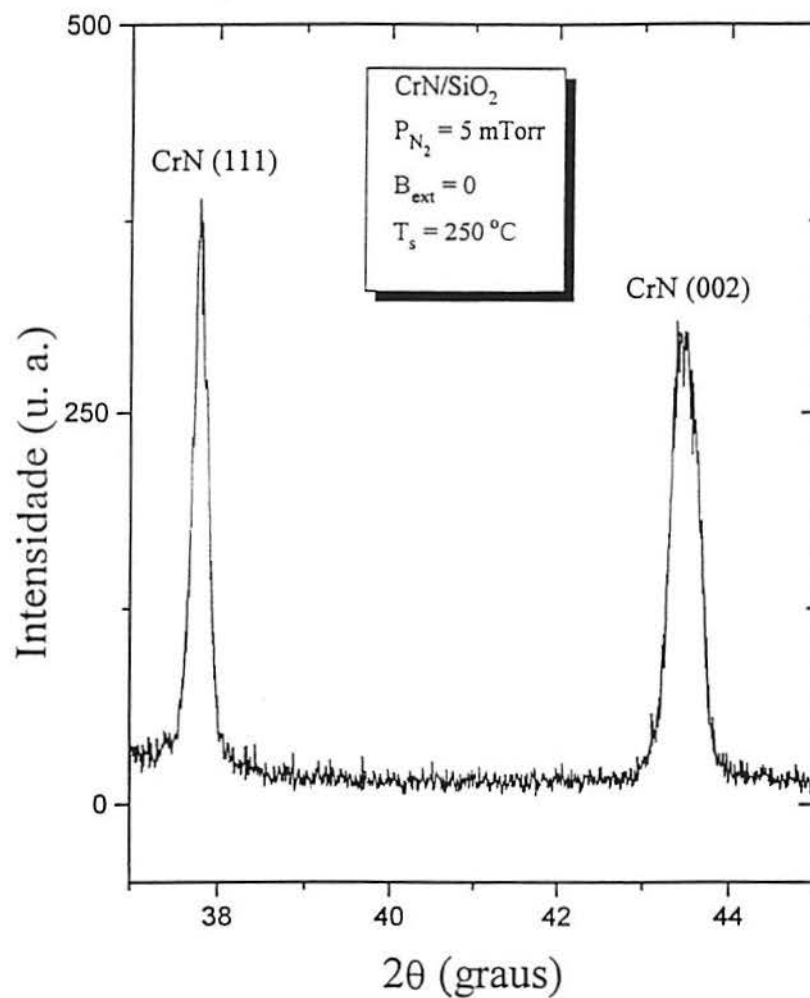
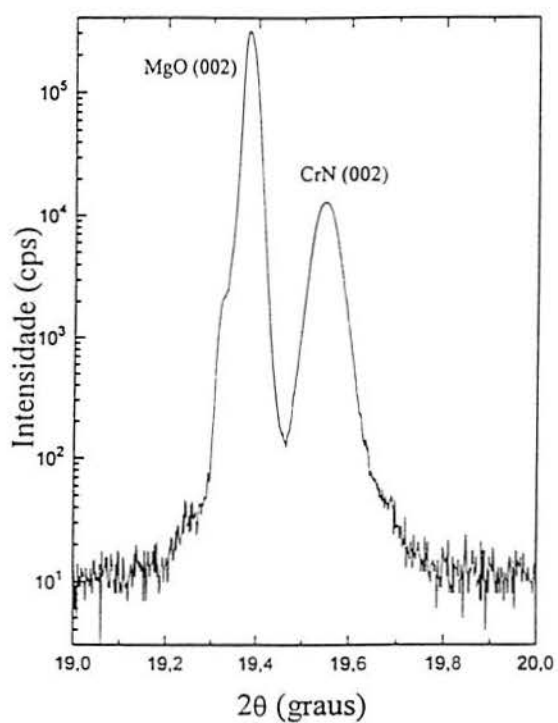


Fig. 5: Espectro de difração de raios-x (varredura  $\theta$ - $2\theta$ , radiação Cu  $K\alpha$ ) de filme de nitreto de cromo crescido sobre SiO<sub>2</sub>, com P<sub>N<sub>2</sub></sub> = 5 mTorr e B<sub>ext</sub> = 0.



a)



b)

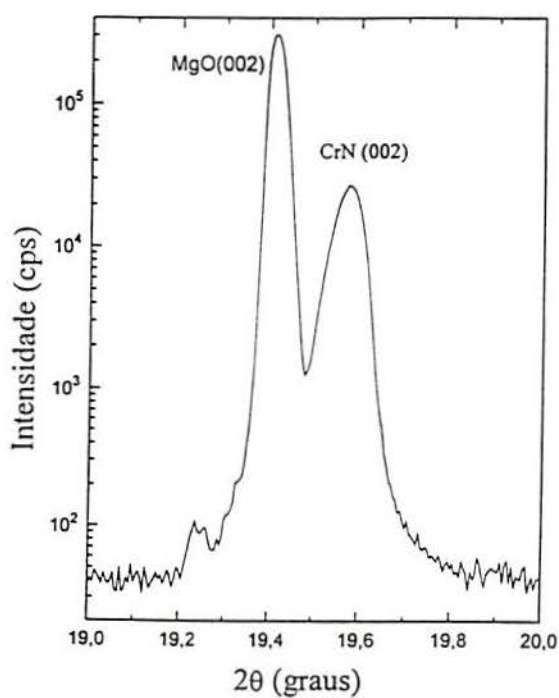


Fig. 6: Difratoograma de raios-x de alta resolução (varredura  $\omega$ - $2\theta$ , radiação  $\text{Mo } K\alpha_1$ ) de filmes de nitreto de cromo depositados sobre MgO (001) a  $500^\circ\text{C}$ , com (a) baixo e, (b) alto fluxo iônico para o substrato.

### 4.3. Microscopias eletrônicas de transmissão e de varredura

As análises de TEM mostraram que os filmes policristalinos, depositados sobre  $\text{SiO}_2$  com baixo fluxo iônico apresentavam uma estrutura colunar com vazios entre as colunas e também dentro delas, conforme pode ser visto na micrografia de TEM de vista de topo da Fig. 7. O tamanho médio de grão  $d$  é de cerca de 100 nm no filme depositado sob condições de baixo fluxo iônico e de 40 nm com alto fluxo. O aumento de  $J_i/J_{Me}$  de 0,13 para 4,27 (correspondente a variar  $B_{ext}$  de -70 a +70 G) levou a uma nítida diminuição, mas não à eliminação, da porosidade inter e intragranular, de acordo com a Fig. 8. Os padrões de difração de elétrons de áreas selecionadas mostram que os filmes são policristalinos com estrutura correspondente a do CrN, cúbica do tipo B1 (NaCl). O forte anel de difração (022) mostra que os filmes têm uma orientação preferencial (111), consistente com os resultados de XRD.

O filme depositado com  $P_{N_2} = 5$  mTorr apresentou uma microestrutura densa, sem vazios inter ou intragranulares, como mostrado na micrografia de TEM da Fig. 9. Padrões de difração de elétrons confirmaram as análises de XRD que indicavam uma estrutura monofásica correspondente ao CrN. As micrografias de SEM da Fig. 10 mostram a seção transversal do filme depositado com  $P_{N_2} = 20$  mTorr,  $B_{ext} = -70$  G, e do filme depositado com  $P_{N_2} = 5$  mTorr,  $B_{ext} = 0$ . É claramente visível a densificação que ocorreu no filme depositado com pressão mais baixa. As Figuras 11, 12 e 13 mostram o aspecto do filme depositado usando *bias* de -150 V,  $P_{N_2} = 20$  mTorr,  $B_{ext} = 0$ , o que implica em um bombardeamento com partículas de 133 eV de energia. Observa-se um severo dano ocasionado pela irradiação iônica. A Fig. 14 apresenta uma imagem de SEM da superfície do filme depositado com  $P_{N_2} = 10$  mTorr,  $B_{ext} = 0$ , em ausência de *bias*. O filme sofreu delaminação do substrato, sendo evidente a presença de fortes tensões residuais.

Os filmes crescidos sobre MgO, mostrados nas Figuras 15 a 18, apresentaram uma estrutura densa, com uma interface filme/substrato bem definida. Nos filmes depositados com baixo fluxo iônico foi possível observar a existência de nanovazios. Padrões de difração de elétrons mostraram que os filmes eram de estrutura cúbica e epitaxiais.

A micrografia de XTEM da Fig. 19 mostra que os degraus de clivagem existentes nos substratos não polidos induzem à formação de defeitos localizadamente, sem no entanto afetar a epitaxialidade do filme como um todo. Estes degraus, que em alguns casos atingem cerca de 1

$\mu\text{m}$  (ou seja, a espessura do filme), são reproduzidos durante o crescimento do filme, conforme pode ser visto nas micrografias de SEM das figuras 20 e 21.

A epitaxialidade do filme foi mantida mesmo para espessuras de 3  $\mu\text{m}$ , como mostram a micrografia de XTEM e o padrão de difração de elétrons da Fig . 22.



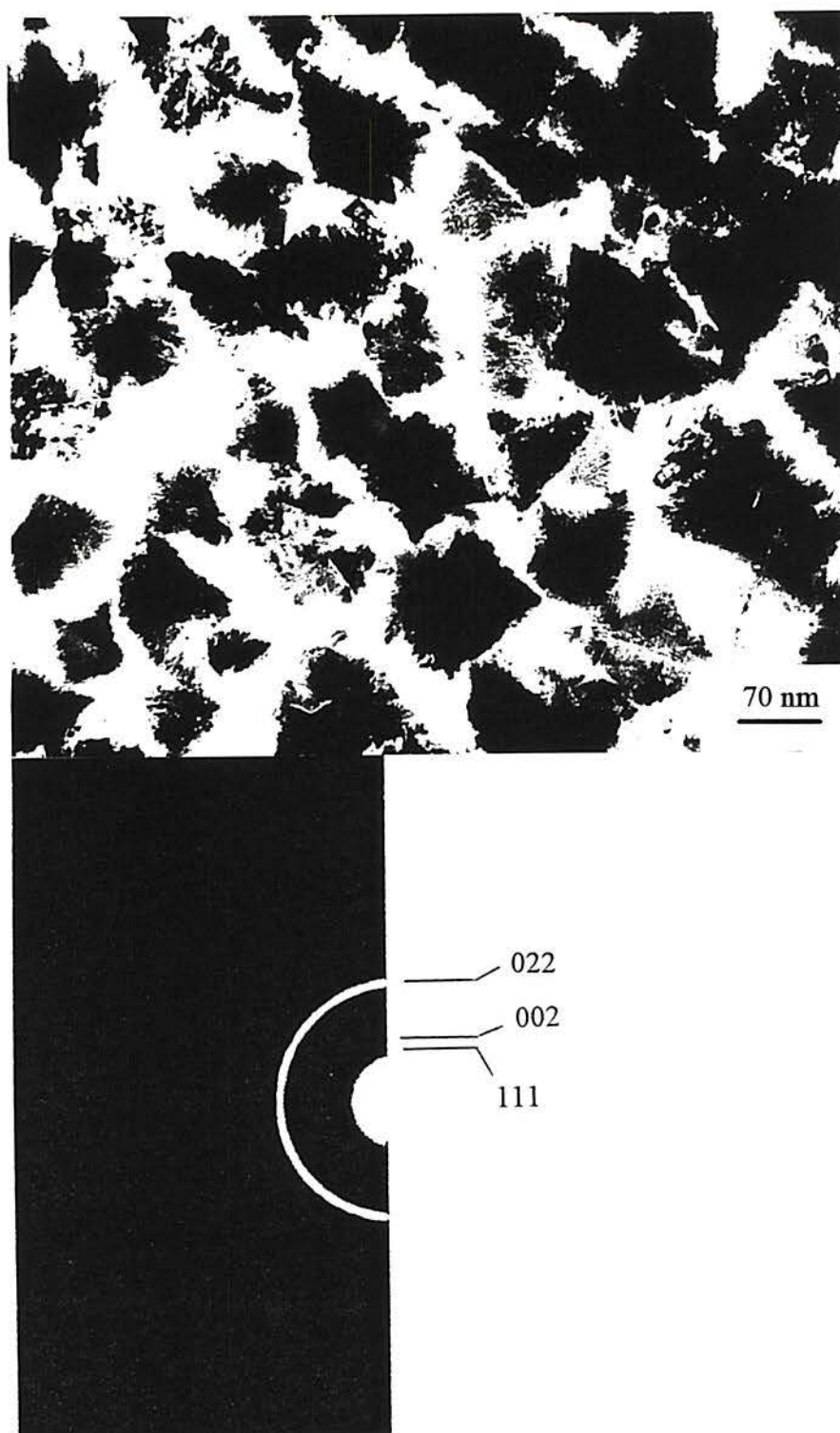


Fig. 7: Imagem de TEM, vista de topo, campo claro, com respectivo padrão de difração de elétrons, de filme de CrN depositado sobre  $\text{SiO}_2$ ,  $P_{\text{N}_2} = 20$  mTorr,  $J_{\text{N}_2^+}/J_{\text{Cr}} = 0,13$ .

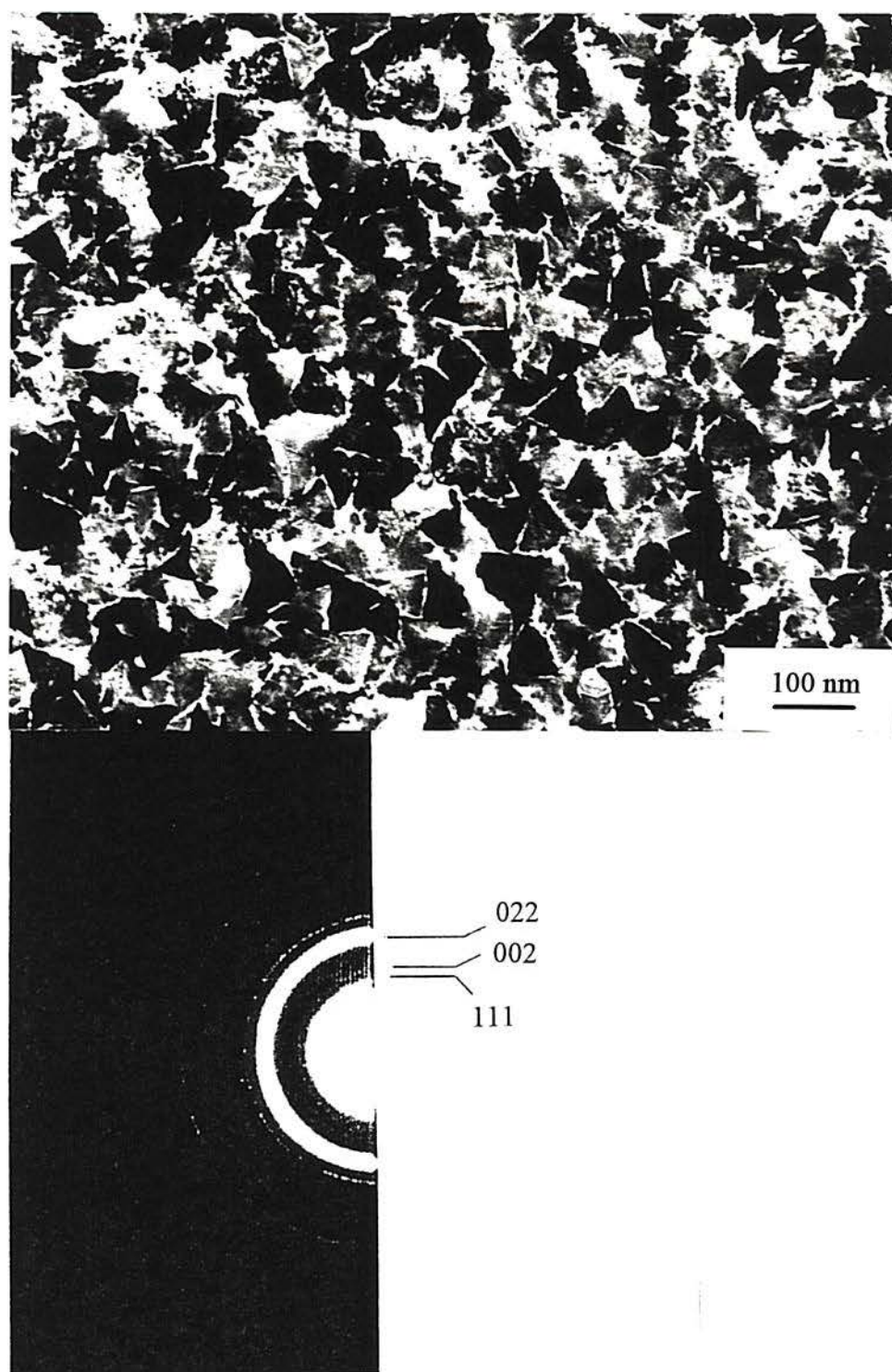


Fig. 8: Imagem de TEM, vista de topo, campo claro, com padrão de difração de elétrons, de filme de CrN crescido sobre  $\text{SiO}_2$ ,  $P_{\text{N}_2} = 20$  mTorr,  $J_{\text{N}_2^+}/J_{\text{Cr}} = 4,27$ .

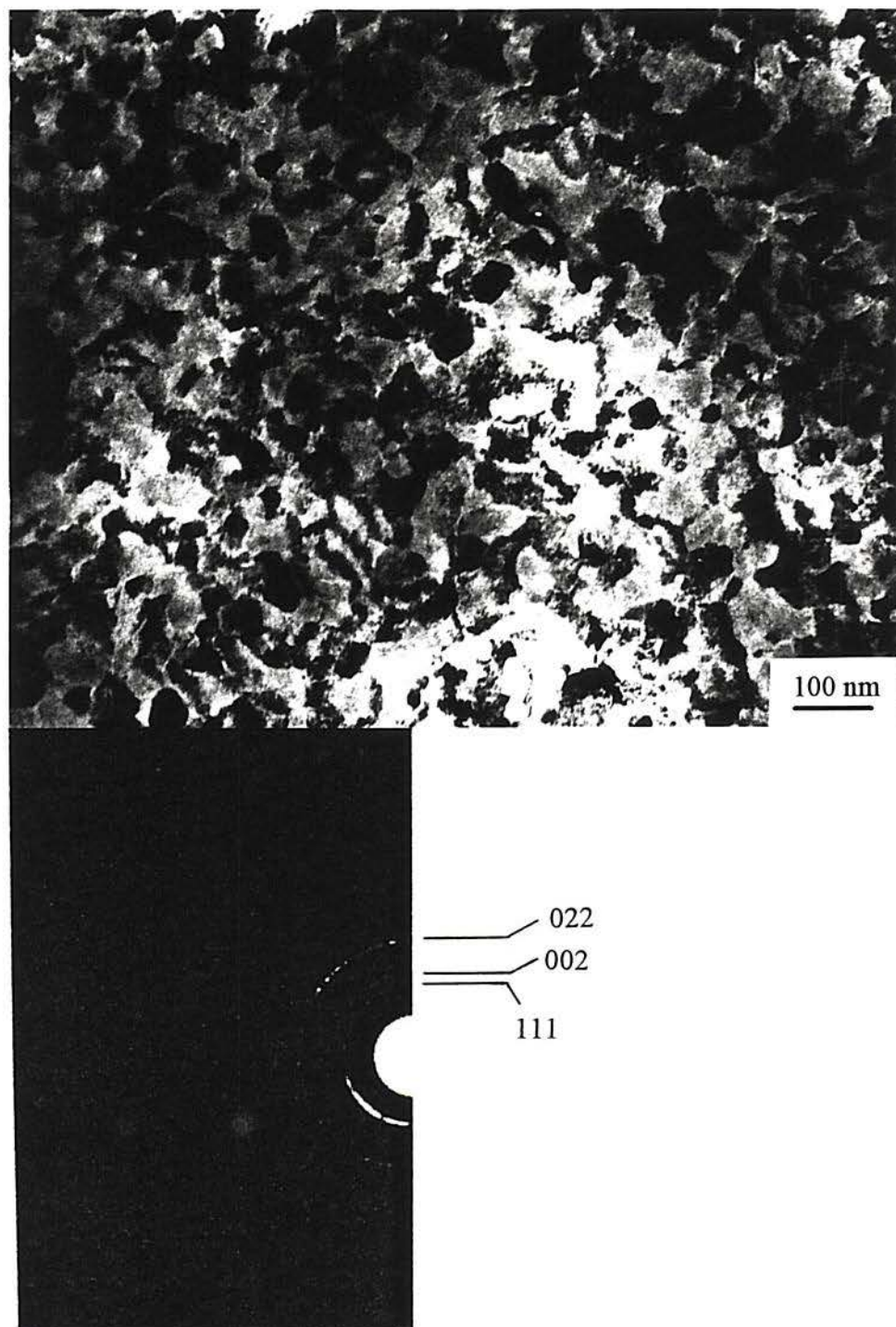
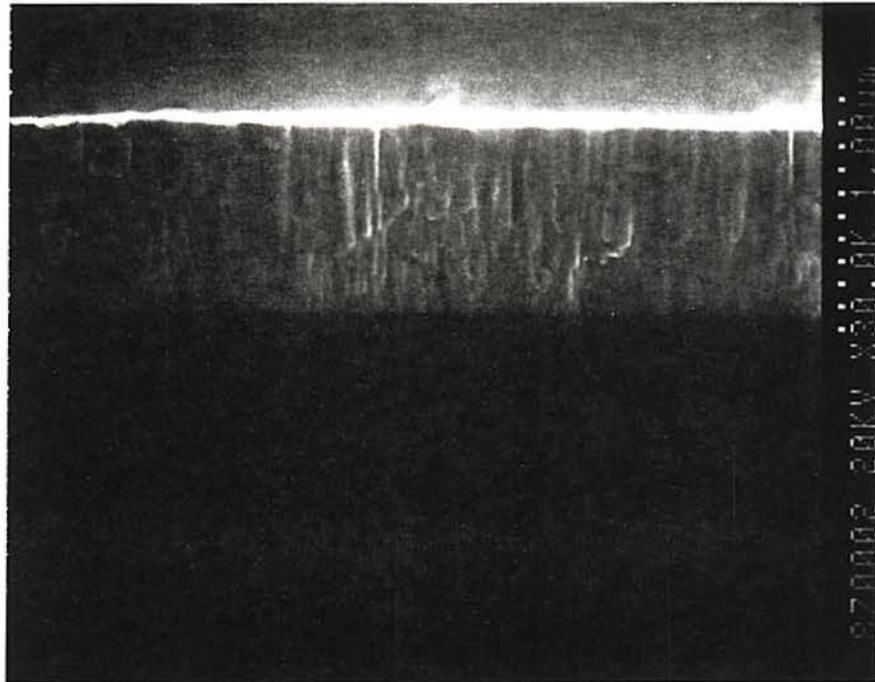


Fig. 9: Imagem de TEM, vista de topo, campo claro, com padrão de difração de elétrons, de filme de CrN depositado sobre SiO<sub>2</sub>,  $P_{N_2} = 5$  mTorr,  $B_{ext} = 0$ .



a)



b)

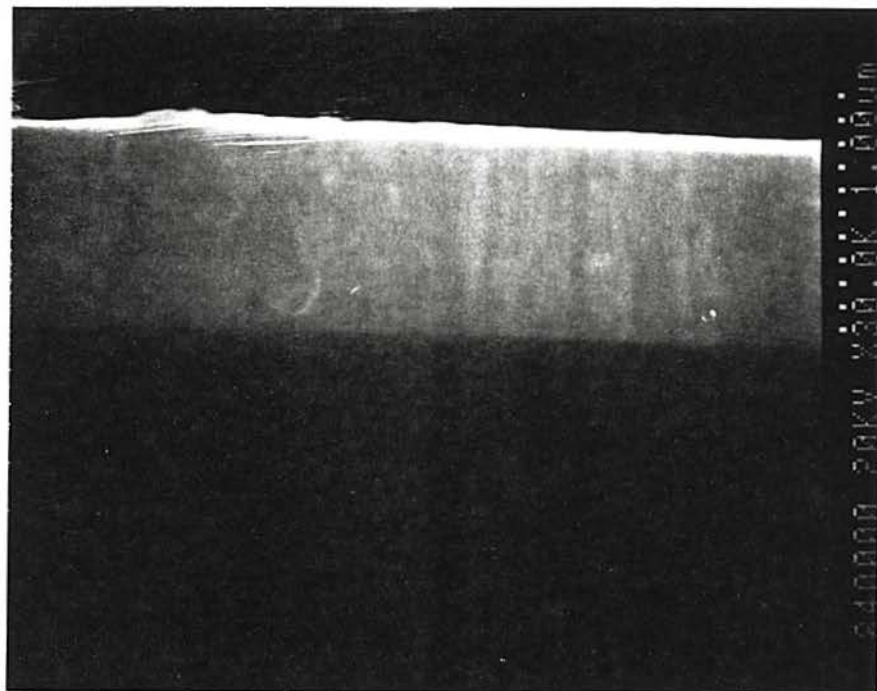


Fig. 10: Imagens de SEM mostrando a seção transversal de filmes de CrN depositados sobre  $\text{SiO}_2$ , com (a)  $P_{\text{N}_2} = 20$  mTorr,  $B_{\text{ext}} = -70$  G e (b)  $P_{\text{N}_2} = 5$  mTorr,  $B_{\text{ext}} = 0$ .

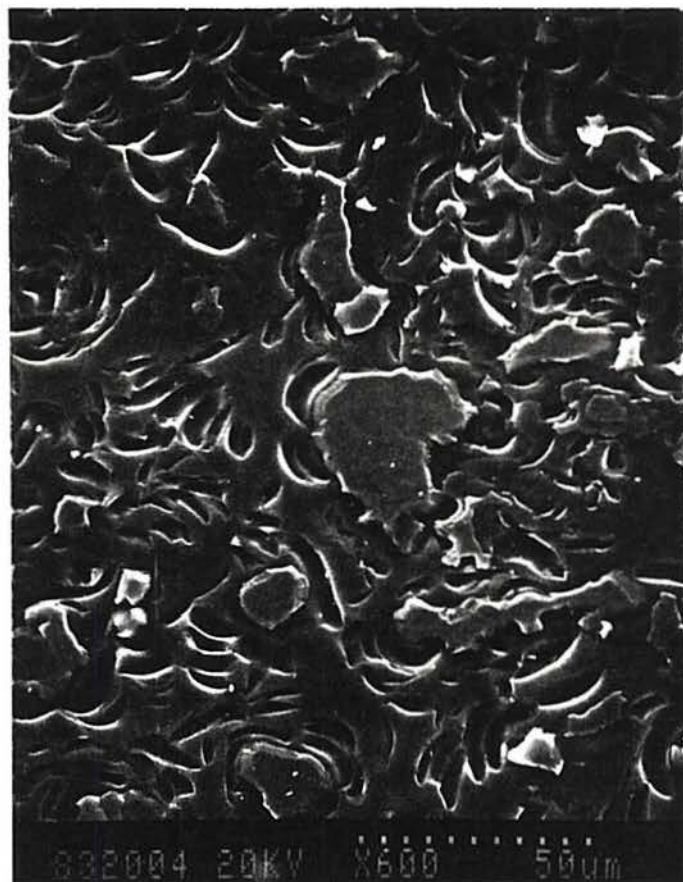


Fig. 11: Imagem de SEM de filme de nitreto de cromo depositado sobre  $\text{SiO}_2$  a  $250\text{ }^\circ\text{C}$ ,  
 $P_{\text{N}_2} = 20\text{ mTorr}$ ,  $B_{\text{ext}} = 0$ ,  $V_b = -150\text{ V}$ .



Fig. 12: Imagem de SEM de filme de nitreto de cromo depositado sobre  $\text{SiO}_2$  a  $250^\circ\text{C}$ ,  
 $P_{\text{N}_2} = 20 \text{ mTorr}$ ,  $B_{\text{ext}} = 0$ ,  $V_b = -150 \text{ V}$ .



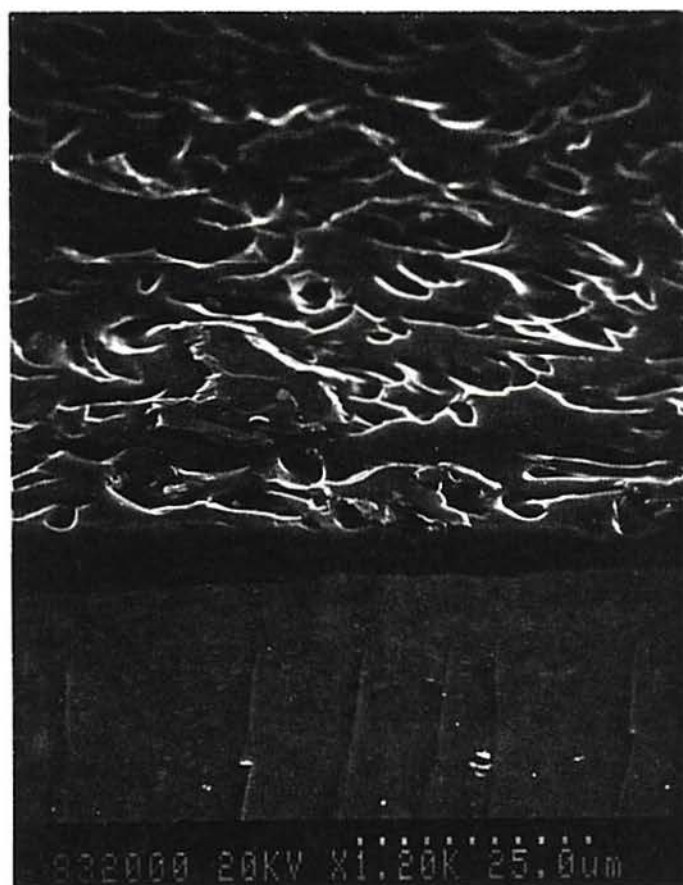


Fig. 13: Imagem de SEM de filme de nitreto de cromo depositado sobre  $\text{SiO}_2$  a  $250^\circ\text{C}$ ,  
 $P_{\text{N}_2} = 20 \text{ mTorr}$ ,  $B_{\text{ext}} = 0$ ,  $V_b = -150 \text{ V}$ .



Fig. 14: Imagem de SEM de filme de nitreto de cromo depositado sobre  $\text{SiO}_2$  a  $250^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{N}_2} = 10$  mTorr,  $B_{\text{ext}} = 0$ .

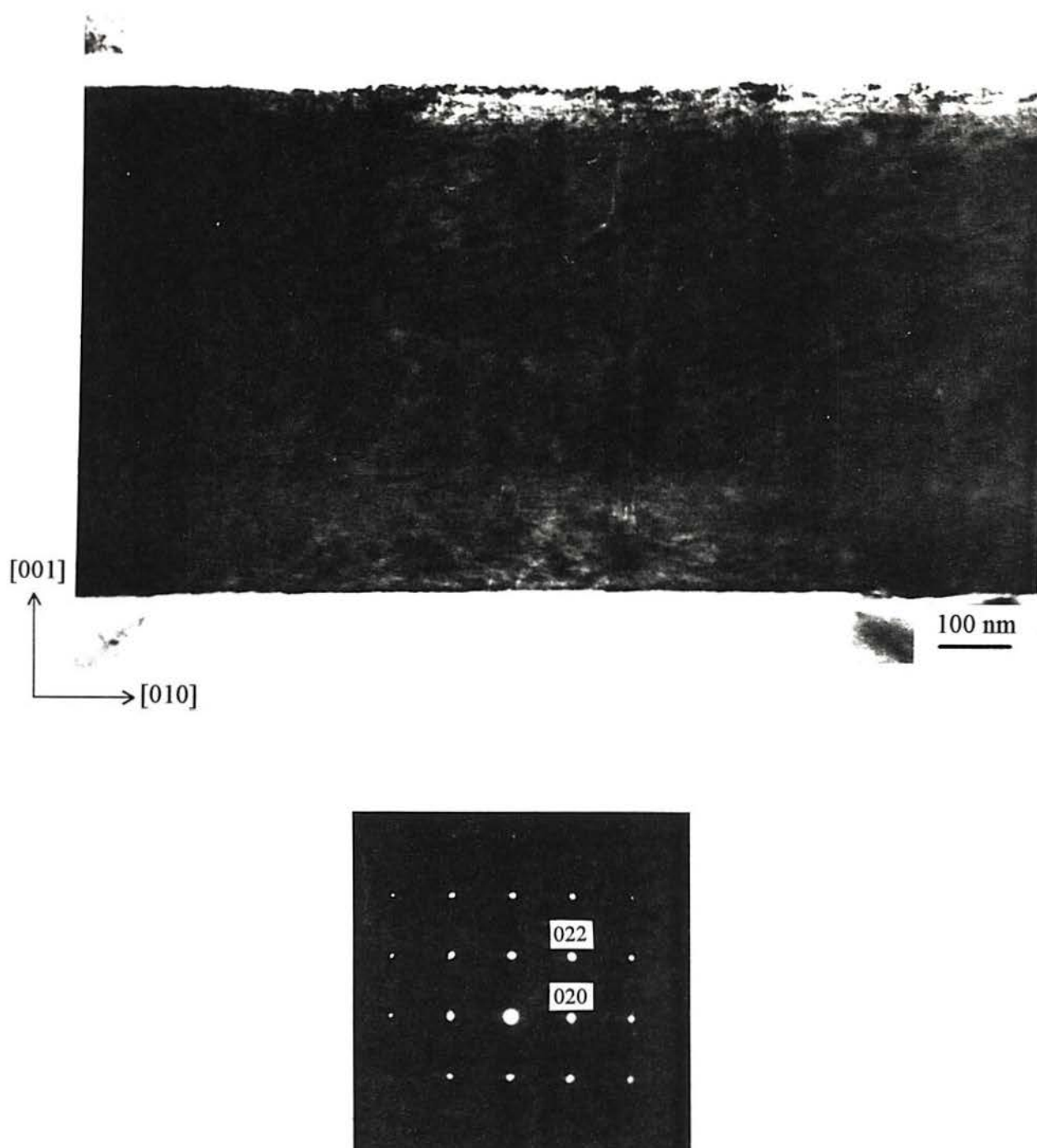


Fig. 15: Imagem de XTEM, campo claro, com padrão de difração de elétrons, de filme de CrN crescido a 500 °C sobre MgO (001),  $J_{N_2^+}/J_{Cr} = 0,13$ .



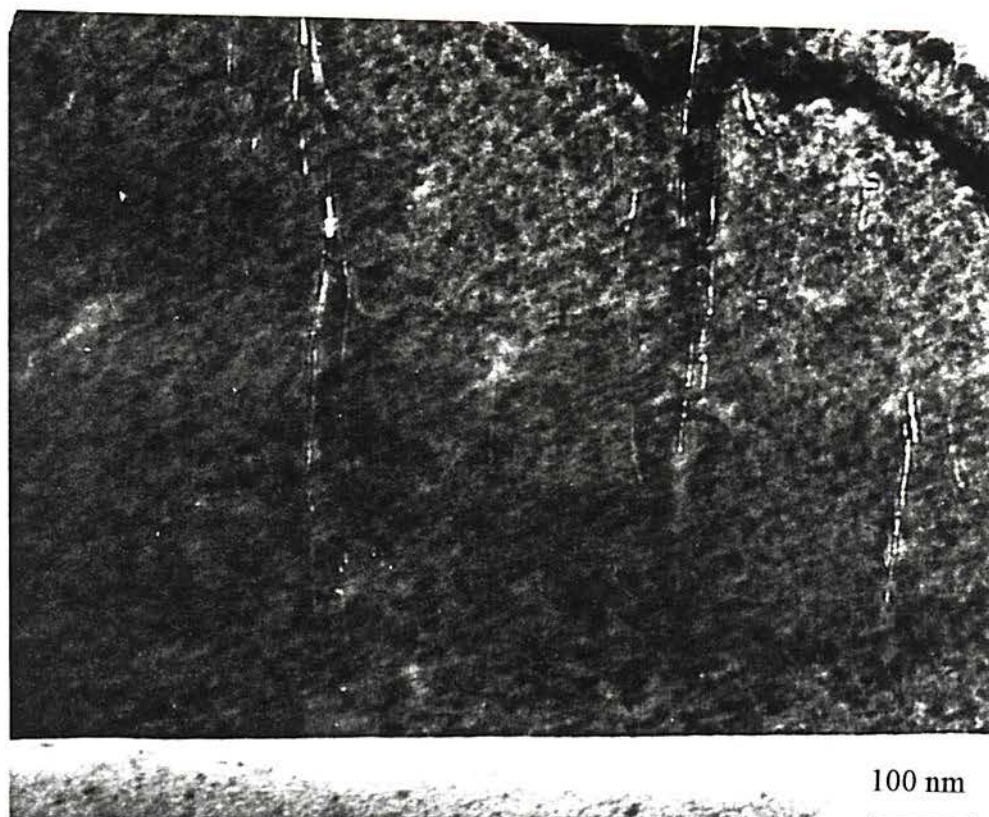


Fig. 16: Imagem de XTEM, campo claro, de filme de CrN crescido a 500 °C sobre MgO (001),  $J_{N_2^+}/J_{Cr} = 0,13$ .

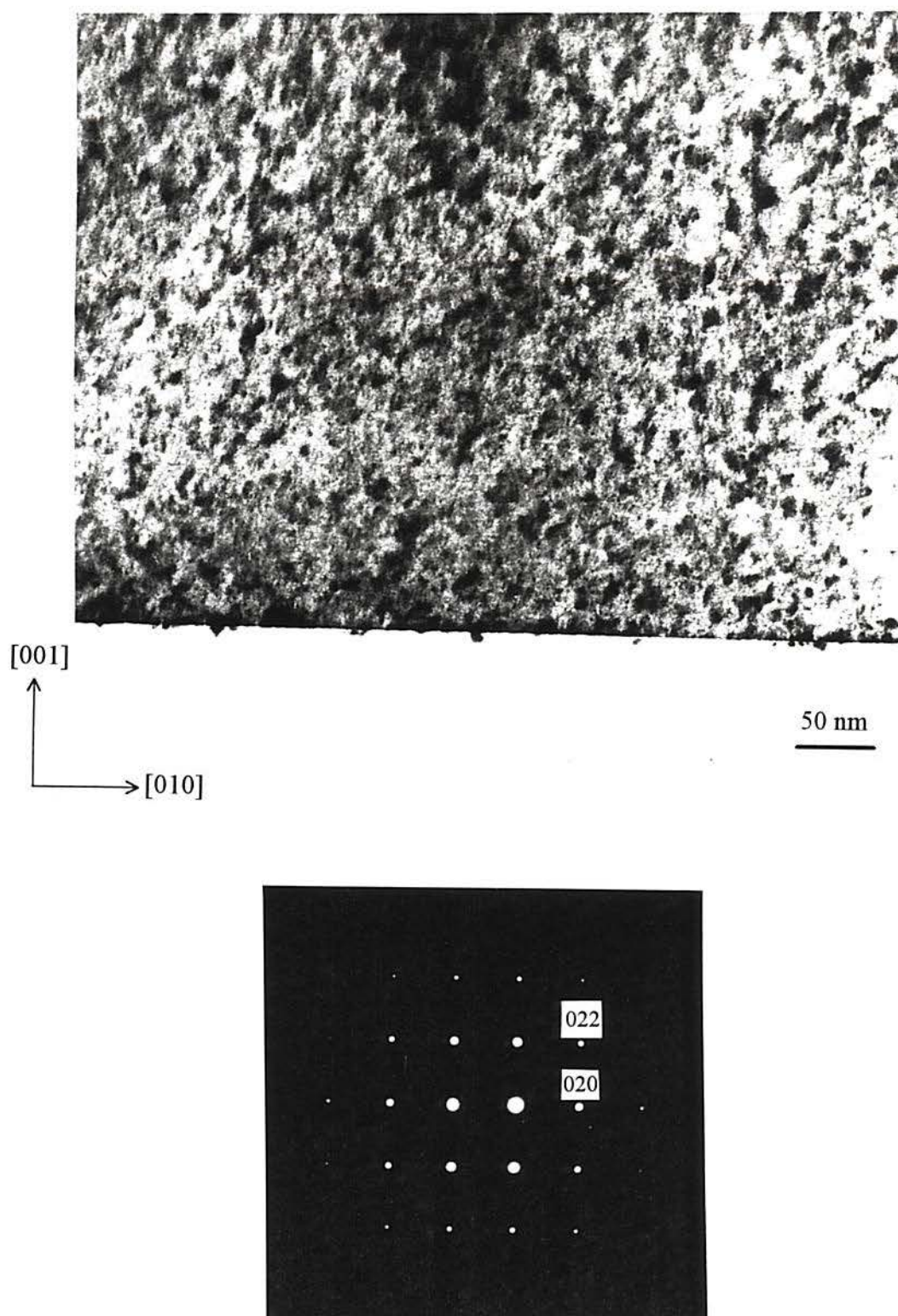


Fig. 17: Imagem de XTEM, campo claro, com padrão de difração de elétrons, de filme de CrN crescido a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  sobre  $\text{MgO}$  (001),  $J_{\text{N}_2^+}/J_{\text{Cr}} = 4,27$ .

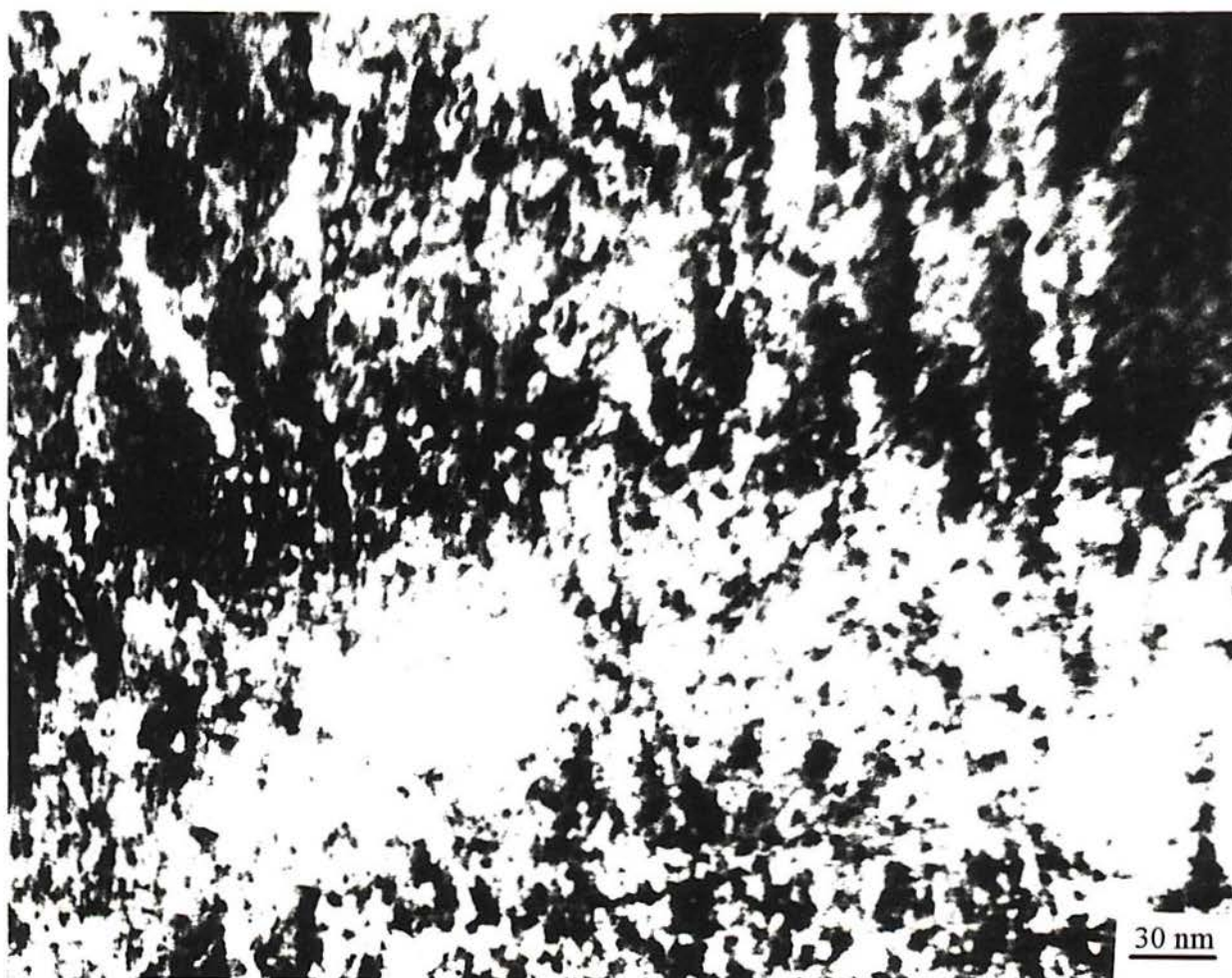


Fig. 18: Imagem de XTEM, campo claro, de filme de CrN crescido a 500 °C sobre MgO (001),  
 $J_{N_2^+}/J_{Cr} = 4,27$ .





Fig. 19: Imagem de XTEM, campo claro, de filme de CrN crescido a 500 °C sobre MgO (001), mostrando defeitos originados por degraus de clivagem.

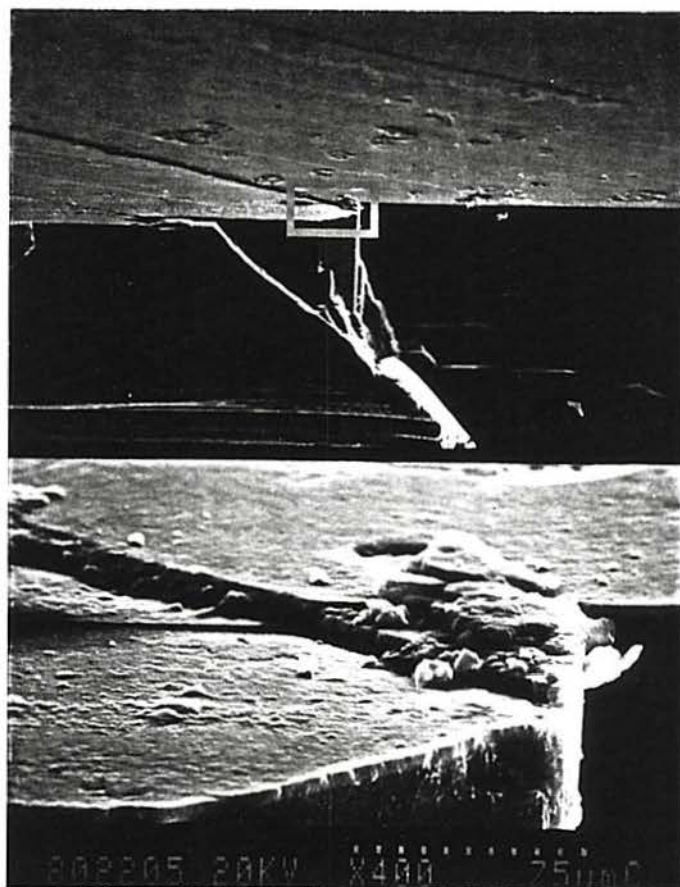


Fig. 20: Imagem de SEM da superfície de filme de CrN crescido a 500 °C sobre MgO (001) clivado.



Fig. 21: Imagem de SEM da superfície de filme de CrN crescido a 500 °C sobre MgO (001) clivado.



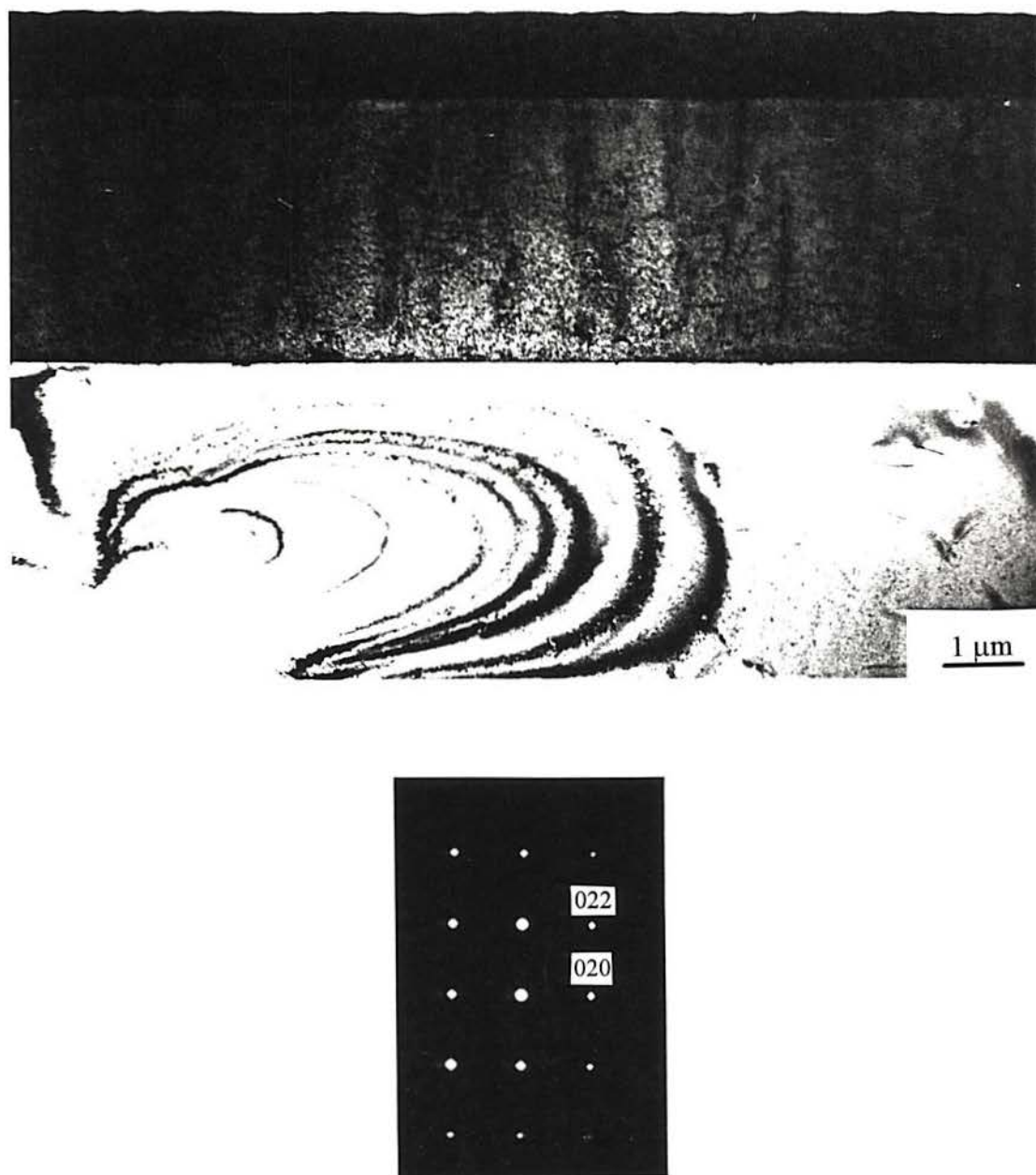


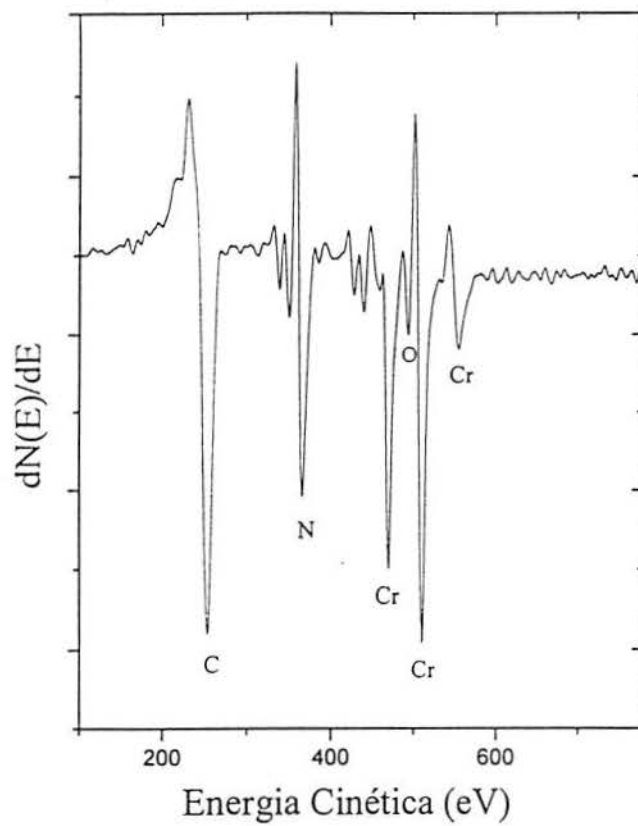
Fig. 22: Imagem de XTEM, campo claro, com padrão de difração de elétrons, de filme de CrN, com espessura de 3  $\mu\text{m}$ , crescido a 500 °C sobre MgO (001),  $J_{\text{N}_2^+}/J_{\text{Cr}} = 4,27$ .

#### 4.4. *Espectroscopia Auger e espectrometria de Rutherford back-scattering*

A Fig. 23 apresenta os espectros de AES, em modo diferenciado,  $dN(E)/dE$ , de filmes de nitreto de cromo depositados sobre  $\text{SiO}_2$  e  $\text{MgO}$  (001). Perfis de profundidade característicos dos filmes analisados são mostrados nas figuras 24 e 25. Os filmes são todos quimicamente limpos e os contaminantes (carbono) e impurezas (oxigênio) estão confinados à superfície. Não se observou gradientes de concentração, ao longo da espessura do filme, de qualquer dos elementos químicos investigados.

Os resultados de RBS mostraram que os filmes, em qualquer das condições estudadas, são estequiométricos, com a composição que corresponde ao  $\text{CrN}$ .

a)



b)

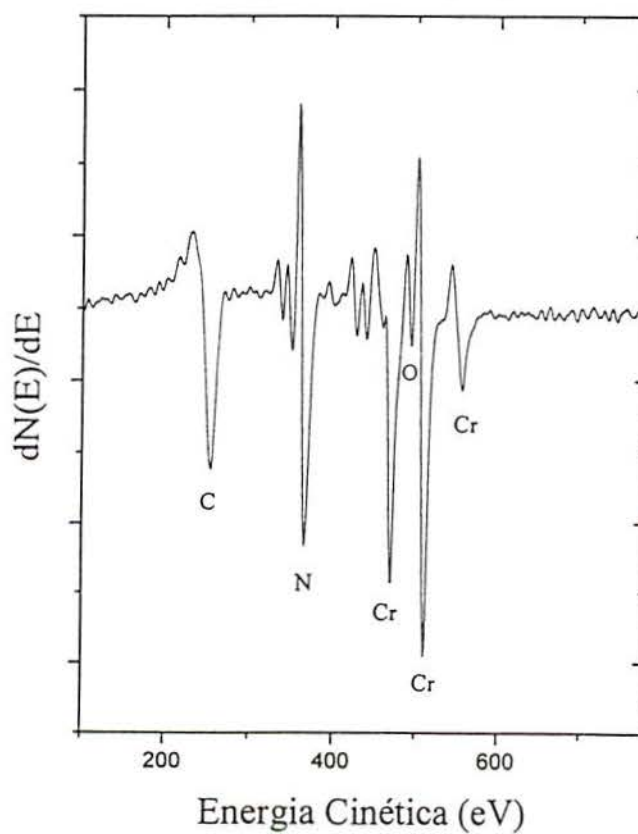


Fig. 23: Espectros de AES no modo diferenciado,  $dN(E)/dE$ , de filmes de CrN crescidos sobre  $\text{SiO}_2$ , com (a)  $J_{\text{N}_2^+}/J_{\text{Cr}} = 0,13$ , e (b)  $J_{\text{N}_2^+}/J_{\text{Cr}} = 4,27$ .



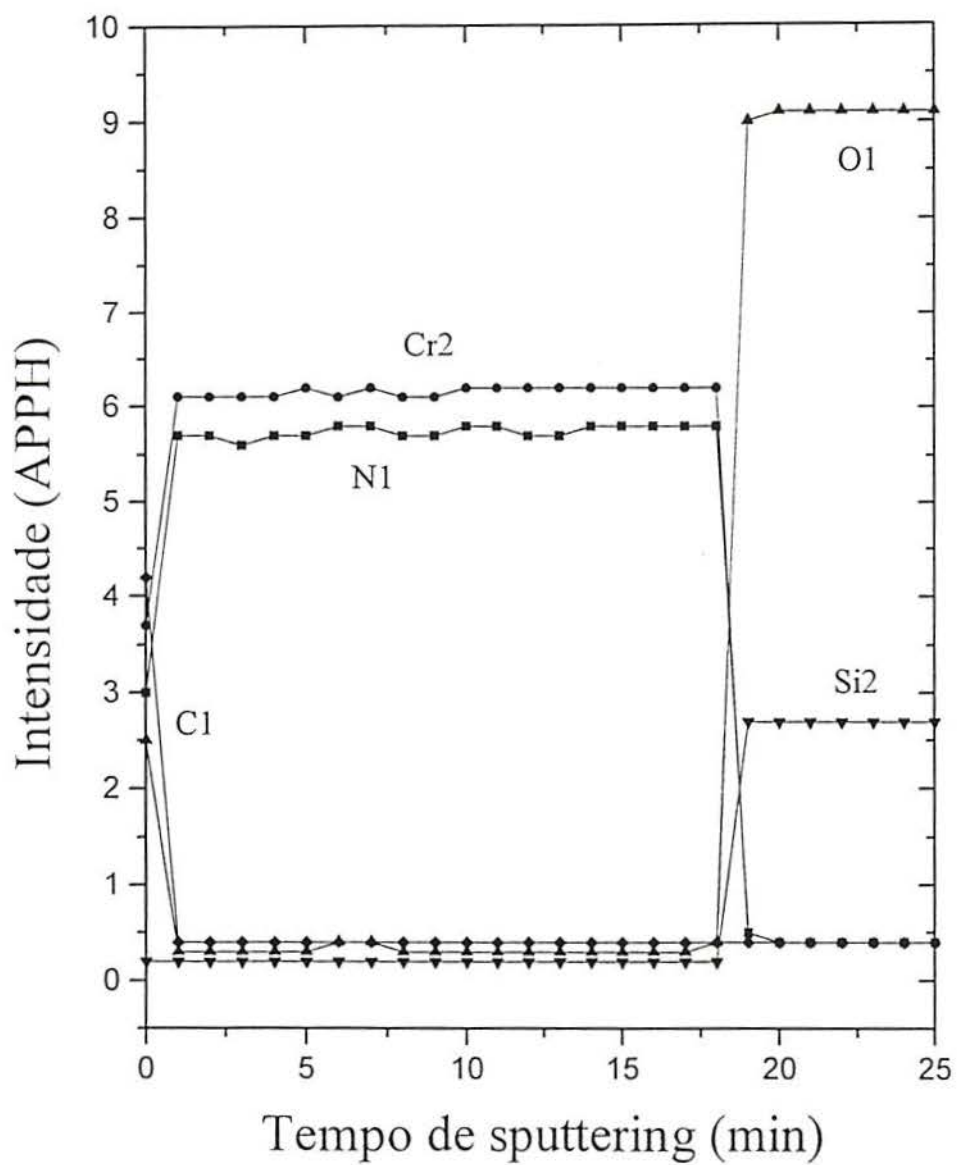


Fig. 24: Perfil de profundidade de AES de filme de CrN crescido a 250 °C sobre SiO<sub>2</sub>,  
 $P_{N_2} = 20$  mTorr,  $J_{N_2^+}/J_{Cr} = 4,27$ .

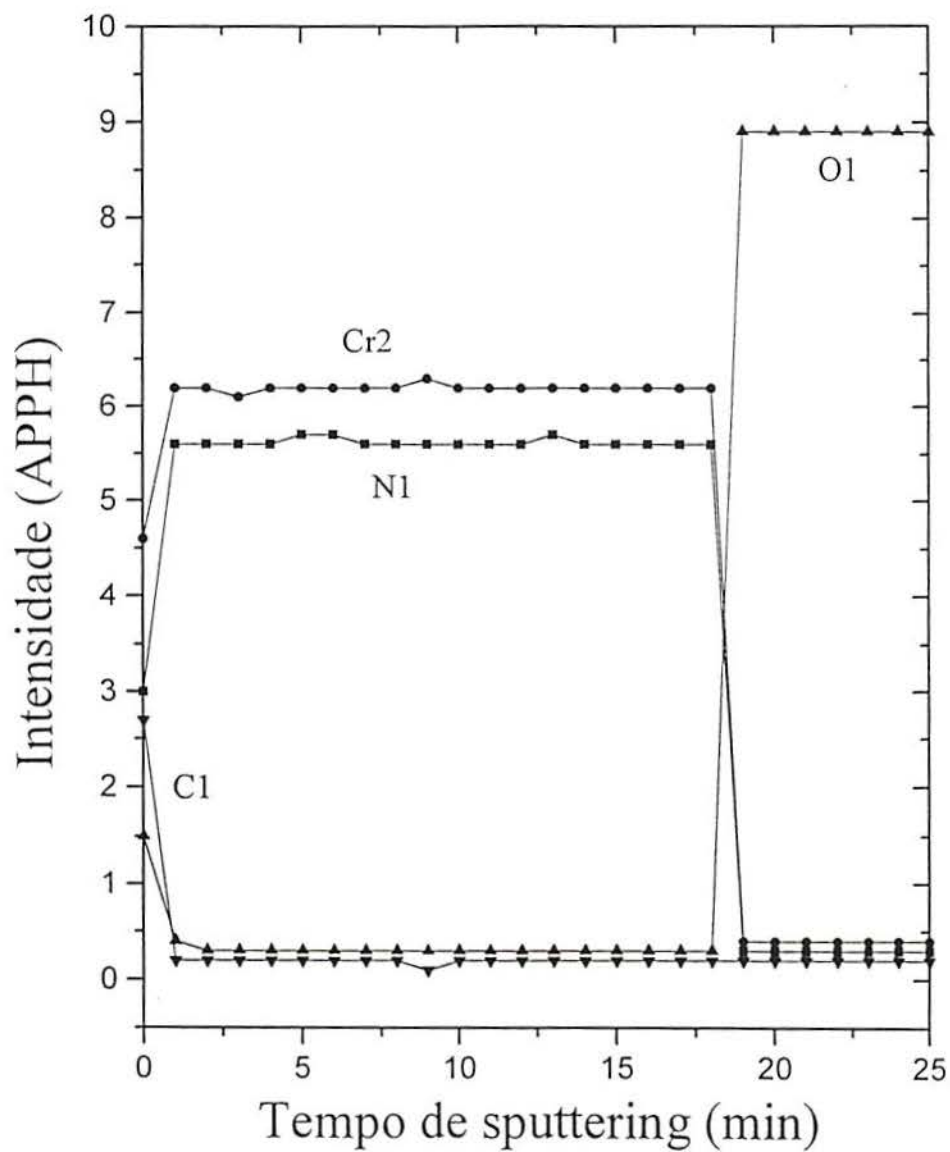


Fig. 25: Perfil de profundidade de AES de filme de CrN crescido sobre MgO (001),  
 $P_{N_2} = 20$  mTorr,  $J_{N_2^+}/J_{Cr} = 0,13$ .

#### 4.5. *Propriedades intrínsecas*

A dureza de um dos filmes epitaxiais, depositado sobre MgO (001) clivado, sem aplicação de campo magnético externo ( $B_{\text{ext}} = 0$ ,  $J_{\text{NZ}}/J_{\text{Cr}} = 3,1$ ) e com espessura de  $1 \mu\text{m}$ , medida por meio de um nanoidentador piramidal (carga variando entre 2 e 6 mN) foi de cerca de  $1300 \text{ kgf mm}^{-2}$ .

A resistividade elétrica dos filmes epitaxiais depositados sobre os substratos clivados de MgO (001) foi medida pelo método das quatro pontas, e variou de  $250 \mu\Omega \text{ cm}$  a  $1600 \mu\Omega \text{ cm}$ , nas direções paralela e perpendicular, respectivamente, aos “degraus” originados durante a clivagem do *wafer*. Não se observou variação na resistividade correspondentemente à variação no fluxo iônico para a superfície.



## 5. Discussão dos resultados

### 5.1. Filmes sobre $\text{SiO}_2$

A estrutura colunar e pouco densa observada nos filmes policristalinos é característica de um processo governado por baixa mobilidade adatômica [24]. Na pressão de  $\text{N}_2$  (20 mTorr) e temperatura (250 °C) de deposição utilizados, a principal fonte de energia para a difusão do adátomo é a proveniente do bombardeamento da superfície pelos íons  $\text{N}_2^+$ , que por colisões intensificam a mobilidade superficial de espécies adsorvidas. A energia  $E_i$  do íon incidente é um importante fator em deposição assistida por bombardeamento. Adibi *et al.* [22] mostraram que a energia média depositada por átomo metálico  $E_d$ , igual ao produto  $E_i \times J_i/J_{Mc}$ , não é um parâmetro universal, e que os efeitos de modificar a intensidade da irradiação iônica, durante o crescimento do filme, seguem dois mecanismos completamente distintos, dependendo de  $E_d$  ser variado através de mudanças em  $E_i$  com  $J_i/J_{Mc}$  mantido constante ou em variações em  $J_i/J_{Mc}$  com  $E_i$  constante. Em baixos valores de  $E_i$ , devido às baixas energias de impacto, a maior parte da transferência de momento ocorre na própria superfície, onde cada átomo é atingido por íons energéticos antes de ser incorporado ao filme. No presente caso, o valor de  $E_d$  nos filmes obtidos usando alto fluxo iônico ( $J_i/J_{Mc} = 4,7$ ) corresponde a 56,4 eV, o que, a julgar pela microestrutura resultante, não é ainda suficiente para permitir que o adátomo, por difusão, atinja sítios da rede de energia mínima. De qualquer forma, o maior fluxo iônico para a superfície ocasionou uma significativa diminuição da porosidade intra e intercolunar.

A diminuição no tamanho de grão observada ao se aumentar a intensidade do bombardeamento iônico, na faixa de temperatura de deposição (250 °C) e de energia iônica utilizadas (11 eV), resulta, provavelmente, do contínuo processo de renucleação que ocorre em virtude da coalescência de defeitos residuais induzidos pela irradiação iônica, conforme mostrado por Petrov *et al.* [24,62] em filmes de TiN.

A análise micrográfica do filme obtido quando se usou *bias* de -150 V (Figs.11-13) mostra, por outro lado, o efeito provocado pelo bombardeamento com partículas de alta energia. A estrutura observada é típica de um processo desordenado de crescimento, decorrente do fato de que, com alta energia, os átomos de N (resultantes da dissociação do  $\text{N}_2^+$  após o impacto) penetram bem abaixo da superfície do filme, originando tensões e a incorporação de defeitos ao filme. Adicionalmente, este processo resulta em *trapping* de nitrogênio, levando a uma modificação na estequiometria do filme. O bombardeamento com íons de alta energia provoca

também um processo de *peening* atômico, que faz com que os átomos sejam incorporados ao filme com uma densidade maior, já que, com suficiente energia, eles são forçados para dentro de espaços pequenos demais para acomodá-los sob condições de equilíbrio térmico [8,63]. O *peening*, assim, promove a mobilidade adatômica mas também faz com que os átomos sejam enterrados sob a superfície antes que eles se rearranjem completamente num estado de energia livre mínima [64,65,66,67]. Este mecanismo é considerado ser o principal responsável pelo desenvolvimento de tensões de compressão em filmes obtidos por sputtering [68].

Tensões em filmes finos têm sido objeto de inúmeras revisões, e continuam a atrair atenção, já que elas podem causar falhas mecânicas e de adesão [69,70] e indiretamente alterar outras propriedades, como por exemplo, elétricas e magnéticas [71,72].

A tensão total em um filme corresponde à soma de dois componentes: tensão de crescimento e tensão térmica [64,68,73]. A tensão de crescimento (ou intrínseca) é resultado da microestrutura do filme, a qual é controlada por parâmetros de processo, tais como pressão de deposição, bombardeamento energético do filme em crescimento, átomos de impureza incorporados durante a deposição, e gases residuais presentes na câmara de deposição (principalmente oxigênio) que podem reagir quimicamente com os átomos depositados. A tensão térmica, por sua vez, é proveniente da diferença existente entre os coeficientes de expansão térmica do filme ( $\alpha_f$ ) e do substrato ( $\alpha_s$ ) e é proporcional à diferença entre a temperatura de deposição ( $T_s$ ) e a temperatura em que é realizada a medida de tensão  $T_a$  (geralmente a temperatura ambiente). Qualquer que seja a causa da tensão residual em filmes depositados por sputtering, para um determinado conjunto de parâmetros do sistema (geometria do magnetron, taxa de deposição, espessura do filme), ocorre uma abrupta transição de compressão para tração a uma determinada pressão crítica do gás de trabalho, a qual depende da massa atômica do material [74,75]. Acima desta pressão a tensão de tração atinge rapidamente um valor máximo e então gradualmente cai a zero. Esta relaxação de tensão tem sido reportada para processos de sputtering de cromo em plasma de Ar [75], de molibdênio em Xe [76], e de cobre em Ar [73]. O processo de relaxação é provavelmente devido a trincas que se desenvolvem no filme. Entenberg *et al.* [73] mostraram que o número de trincas aumenta com pressões mais altas. Tem sido observado experimentalmente que, à medida que a tensão residual em um filme passa de trativa a compressiva, a microestrutura altera-se de colunar, com espaços vazios entre as colunas, para uma densa e mais equiaxial [77].



O filme obtido utilizando uma pressão de  $N_2$  de 5 mTorr apresenta, por sua vez, uma estrutura característica de um processo em que os átomos adsorvidos se rearranjam, por processos de difusão superficial e, possivelmente, no seio da fase, a sítios mais estáveis da rede cristalina, o que resulta em um arranjo denso, sem porosidade inter ou intracolumnar. Isto ocorre porque em baixas pressões há relativamente poucas colisões dentro do plasma, fazendo com que os átomos que sofreram sputtering do alvo e átomos de nitrogênio refletidos incidam com alta energia e numa direção aproximadamente normal à superfície do filme em crescimento. A pressões mais altas, os átomos que sofreram sputtering colidem com os átomos do plasma mais facilmente, o que faz com que eles atinjam o substrato com menor energia e num ângulo oblíquo à superfície do filme. O decréscimo no fluxo de átomos incidindo numa direção normal à superfície resulta em “sombreamento” (*shadowing*): vazios remanescentes do estágio de nucleação do filme não são preenchidos porque os sítios de nucleação bloqueiam a chegada dos átomos incidindo obliquamente. Na ausência de um bombardeamento energético adequado da superfície, ou de temperaturas que permitam redistribuição do material dentro dos “vales” que vão sendo formados, o processo de *shadowing* pode levar a uma estrutura de grãos colunares e a uma extensa rede de vazios [73], que foi precisamente o que se observou nos filmes depositados com  $P_{N_2} = 20$  mTorr, na ausência de *bias*.

A micrografia mostrada na Fig. (14) indica a presença de fortes tensões residuais no filme. De acordo com o conceito de equilíbrio mecânico estático [78,79], as tensões residuais em filmes finos podem ser inter ou intracamada. Na Fig. 14, o filme aparece totalmente separado do substrato, o que implica em não estarem atuando tensões intercamada, que surgem exatamente em função da interação física do filme com o seu substrato. Assim sendo, o filme possui uma tensão residual intracamada, apresentando uma curvatura causada por um gradiente de deformação ao longo da espessura.

A forte orientação preferencial dos filmes policristalinos em que não se utilizou *bias* é um fato comumente observado em filmes finos. A deposição por magnetron sputtering pode produzir uma variedade de texturas, conforme sumarizado por Sundgren [80]. No caso do TiN, que é o nitreto mais estudado, as texturas variam da (200) [80], à randômica [81], à (111) [82,83], e são fortemente dependentes das condições de deposição [84]. Alteração na textura tem também sido atribuída especificamente ao bombardeamento iônico do filme em crescimento [22,85,86,87,88,89] e a *bias sputtering* [82,90]. Muitas tentativas têm sido feitas na literatura para correlacionar a orientação preferencial observada com parâmetros de deposição [91-93]. A

interpretação é, no entanto, dificultada pela multitude de parâmetros que influenciam a nucleação e o crescimento do filme. Variáveis importantes incluem [23] a temperatura do processo, a anisotropia da energia de superfície, a razão gás/metál no vapor e na superfície, variações na taxa de crescimento para diferentes planos cristalográficos, sputtering preferencial e dependente do ângulo, geração de defeitos, e contaminação. Adicionalmente, as superfícies reais de crescimento são freqüentemente não perpendiculares ao fluxo de deposição [94].

## 5.2. Filmes sobre MgO

O crescimento epitaxial de heteroestruturas com *mismatch* de rede é, em geral, dificultado por três principais problemas, que são [95]: a formação de discordâncias de *misfit*, a formação de falhas de empilhamento, e o crescimento tridimensional a partir de ilhas de nucleação (*islanding*). Embora os dois últimos possam ser controlados usando adequadas condições de crescimento e substratos com determinadas orientações cristalográficas, a supressão de discordâncias de *misfit* é mais difícil de ser obtida, impondo uma combinação de limites não só sobre a temperatura de crescimento, mas também sobre a espessura da epicamada [96,97].

O crescimento epitaxial de uma heteroestrutura deformada coerentemente armazena uma considerável quantidade de energia de deformação elástica, devido principalmente à distensão ou à compressão dos comprimentos das ligações interatômicas com relação aos seus valores de equilíbrio [98]. Esta energia elástica aumenta quadraticamente [99] com a espessura  $h$  da epicamada e, após um certo limite, correspondente a uma certa espessura crítica  $h_c$ , torna-se tão grande que a energia total do sistema é reduzida via deformação plástica [100,101]. Neste processo, o parâmetro de rede “no plano” da camada pode não mais se ajustar exatamente ao parâmetro de rede do substrato, e discordâncias de *misfit* são geradas na interface entre o substrato e a epicamada.

A espessura crítica depende, assim, de um balanço entre a energia liberada durante a relaxação da deformação e a energia associada com a formação das discordâncias (a chamada auto-energia de discordâncias) [102]. O crescimento coerente essencialmente impõe uma barreira de energia cinética à relaxação, que é eliminada ou reduzida para espessuras acima do valor crítico  $h_c$  [103]. Também a temperatura do processo é um importante parâmetro, já que quanto mais alta ela é, maior a energia do sistema e mais fácil é superar a barreira [104]. Pode-se



mostrar, tanto teórica como experimentalmente, que a espessura crítica é fortemente dependente do *mismatch* de rede e da temperatura.

No caso de relaxação completa (crescimento incoerente) os parâmetros de rede normal ( $b_n$ ) e “no plano” ( $b_s$ ) assumem o valor *bulk*  $a_0$  independentemente do parâmetro de rede do substrato, com o *mismatch* sendo acomodado via discordâncias de *misfit*, como descrito acima. Neste caso,  $b_n = b_s = a_0$ , e as deformações normal ( $\epsilon_n$ ) e no plano ( $\epsilon_s$ ) tornam-se iguais a zero,

$$\epsilon_n = 0$$

$$\epsilon_s = 0,$$

indicando ausência completa de deformação residual. As componentes normal ( $f_n$ ) e “no plano” ( $f_s$ ) do *mismatch* tornam-se, conseqüentemente, iguais ao *mismatch* entre filme e substrato,

$$f = (a_0/a_{\text{sub}}) - 1$$

A relaxação completa é, entretanto, dificilmente obtida, mesmo para o crescimento de heteroestruturas muito espessas ( $h \gg h_c$ ), ou mesmo em temperaturas muito altas de crescimento ou de ciclos térmicos de recozimento. Alguns dos fatores que impedem a relaxação total são densidade de discordâncias muito alta e diferenças nos coeficientes de expansão térmica do filme e do substrato, levando a uma deformação residual diferente de zero [98,105].

No caso de relaxação parcial da deformação, o parâmetro de rede “no plano”  $b_s$  da epicamada não é mais igual a  $a_{\text{sub}}$ , mas ainda difere do seu valor  $a_0$ . Para o caso de uma deformação residual compressiva,  $a_{\text{sub}} < b_s < a_0$ , e uma elongação normal à superfície existe, isto é,  $b_n > a_0$ . Neste caso,

$$\epsilon_n > 0, \epsilon_s < 0$$

$$f_n > 0, f_s > 0$$

No caso correspondente à deformação residual de tração,  $a_0 < b_s < a_{\text{sub}}$ , e permanece uma compressão normal à superfície, com  $b_n < a_0$ , e correspondentemente

$$\epsilon_n < 0, \epsilon_s > 0,$$

$$f_n < 0, f_s < 0$$

O fator de relaxação é definido como:

$$R = f_s/f = (b_s - a_{\text{sub}})/(a_0 - a_{\text{sub}}),$$

e varia entre 0 e 1.

O *mismatch* entre as redes do CrN e do MgO é de 1,7%; como o parâmetro de rede do CrN é menor, seria de se esperar que houvesse uma deformação residual trativa, com a consequente diminuição do valor do parâmetro de rede na direção do crescimento,  $b_n$ , em relação ao valor *bulk*. Os resultados obtidos por XRD indicaram, no entanto, deformação compressiva, com aumento de  $b_n$ , o que indica que houve “super-relaxação” (*over-relaxation*). Este fenômeno tem sido observado também em alguns outros sistemas, tais como SiC sobre Si [106], e é atribuído à diferença entre os coeficientes de expansão térmica do filme e do substrato. No caso do CrN e do MgO, essa diferença conduz a uma tensão térmica de compressão no filme, calculada, a partir da fórmula  $\sigma_{th} = E_f(\alpha_f - \alpha_s)(T_s - T_a)$ , como sendo igual a 1,68 GPa, tomando o módulo de Young do filme  $E_f = 400$  GPa [107]. A soma desta tensão térmica e da tensão intrínseca atingiria um valor de tensão compressiva que anularia a tensão trativa residual originada pela diferença nos parâmetros de rede do filme e do substrato, e ainda permaneceria uma tensão residual compressiva. Note-se que, no caso de *over-relaxation*, o fator de relaxação  $R$  assume valores maiores do que 1.

O alargamento do pico em XRD está, em geral, primariamente associado à diminuição no tamanho de grão e/ou aumento na tensão não-homogênea [108]. Este último pode ser devido, por exemplo, a defeitos localizados, tais como discordâncias.

A geração de discordâncias interfaciais de *misfit* é, em geral, prejudicial às propriedades de filmes finos, em virtude da possibilidade de sua propagação ao longo da direção de crescimento, através de discordâncias do tipo *threading*. É um fato conhecido que a densidade de discordâncias ( $N_d$ ) deste tipo aumenta com a espessura do filme e com o decréscimo da temperatura de deposição [23,94]. O bombardeamento iônico do filme também tem influência sobre  $N_d$ , embora a relação aqui não seja tão simples, já que a energia da partícula incidente é que determina o efeito resultante. Tem sido observado [62] que abaixo de um determinado valor de bias,  $V_s^*$ , a densidade de discordâncias diminui e, acima deste valor, aumenta. Este comportamento seria explicado pelo fato de que, em baixos valores de bias ( $V_s < V_s^*$ ), o efeito primário do bombardeamento seria o aumento das mobilidades adatômicas, intensificando a taxa de aniquilação de defeitos originados pelo crescimento durante a deposição. Para valores de  $V_s$  maiores que  $V_s^*$ , o bombardeamento energético provocaria uma grande fração de defeitos originados pela irradiação, que ficariam aprisionados no filme durante o seu crescimento.



Valores de densidade de discordâncias *threading* entre  $10^7$  e  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  estão tipicamente presentes em heteroestruturas epitaxiais após crescimento de  $1 \mu\text{m}$  e para deformações de 1% [98]. A densidade de discordâncias *threading* acima de um determinado limite acarreta o fim da epitaxialidade, com a formação de colunas com diferentes orientações cristalográficas [23].

No presente trabalho, parece evidente que o fator responsável pelo crescimento de estruturas epitaxiais é a temperatura, já que elas foram obtidas mesmo com  $J_{\text{N}_2^+}/J_{\text{Cr}} = 0,13$ , ou seja, praticamente em ausência de bombardeamento iônico, enquanto que, em na temperatura de  $250^\circ\text{C}$  não houve epitaxia, mesmo com o uso de alto fluxo iônico. Nota-se, no entanto, que o bombardeamento levou à formação de uma estrutura totalmente densa, ao passo que sua ausência permitiu que se formassem vazios, embora de tamanho nanoscópico.

### 5.3. Propriedades intrínsecas

A resistividade elétrica de filmes de nitreto de cromo tem sido reportada variar largamente, de  $30 \mu\Omega \text{ cm}$  [102] a  $4 \Omega \text{ cm}$  [6], sendo função de inúmeras variáveis de deposição, entre as quais pode-se citar a pressão e a composição do gás de trabalho, a temperatura, e o bombardeamento iônico. Estes fatores estão intimamente relacionados com a microestrutura e a tensão residual do filme. Fabis *et al.* [107] relatam que filmes de nitreto de cromo com tensão residual compressiva apresentam uma resistividade mais baixa, por um fator de duas ordens de grandeza, do que filmes com tensão trativa. A pureza do filme, especialmente em relação à concentração de oxigênio, também influencia a resistividade. A presença de oxigênio no filme pode se originar tanto do teor de impurezas do alvo usado para sputtering quanto na qualidade do vácuo e dos gases empregados no processo de deposição. O nível de impurezas adsorvido é influenciado [107] pela voltagem *bias* aplicada ao substrato, pela pressão de sputtering, e pela morfologia de crescimento do filme.

A resistividade dos filmes epitaxiais de CrN foi influenciada pelos “degraus” existentes na superfície do substrato, que atuam como pontos concentradores de defeitos, originando regiões com alta densidade de discordâncias. Como neste caso não há *scattering* por contorno de grão, a resistividade pode ser atribuída principalmente a defeitos da rede, em particular discordâncias do tipo *threading*, e ao *scattering* por fônons.

A dureza de filmes finos está relacionada, da mesma forma que outras propriedades intrínsecas, às variáveis do processo de deposição. A dureza de filmes de nitreto de cromo depende, além da microestrutura, da orientação cristalográfica, da fase formada e da composição química. Assim, Fabis *et al.* [107] encontraram que filmes monofásicos de CrN, depositados por sputtering, apresentaram maior dureza do que filmes com microestrutura semelhante mas compostos da fase hexagonal  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N ou de mistura de fases CrN e  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N. Da mesma forma, filmes de CrN com forte orientação preferencial na direção (200) apresentaram, segundo Wang [1], maior dureza do que filmes com outras orientações preferenciais. A tensão residual também está relacionada à dureza, e filmes com tensão compressiva apresentaram dureza significativamente maior do que filmes com tensão trativa [107]. A relação neste caso é, no entanto, complexa, pois os filmes compressivos que apresentavam maior dureza eram, também, aqueles com microestrutura mais densa e constituídos apenas de CrN, enquanto que os de menor dureza apresentavam estrutura colunar menos densa e eram formados por CrN e  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N. Têm sido reportados valores de microdureza que variam de 880 a cerca de 2400 kgf mm<sup>-2</sup> para filmes finos policristalinos de nitreto de cromo, obtidos por diferentes processos de deposição. O valor da dureza do CrN *bulk* é de 1100 kgf mm<sup>-2</sup> [109].

Os valores de dureza obtidos no presente trabalho estão dentro da faixa de valores acima referida. Duas importantes diferenças devem, no entanto, ser mencionadas. Os filmes, no presente caso, são monocristalinos, sendo portanto sua dureza uma propriedade intrínseca da direção cristalográfica em que eles cresceram, no caso, a (001). Adicionalmente, isto também elimina o importante efeito do tamanho de grão sobre a dureza, de acordo com a regra de Hall-Petch [110]. Em segundo lugar, as medidas de dureza foram realizadas com um nanoidentador, o que implica em serem elas representativas do filme realmente, eliminando o efeito do substrato.



## 6. Conclusões

O processo de deposição por magnetron sputtering desbalanceado, associado à determinação das características do plasma utilizado na câmara de crescimento, permite que se estabeleça uma relação quantitativa entre o bombardeamento com partículas energéticas e a microestrutura e microquímica do filme formado. A possibilidade de se determinar separadamente a energia da partícula incidente  $E_i$  e a razão entre o fluxo destas partículas e o de átomos metálicos para o substrato,  $J_i/J_{Me}$ , propicia que a influência destes parâmetros sobre a estrutura do filme seja inequivocamente interpretada.

No que concerne especificamente ao presente trabalho, referente à deposição de filmes de nitreto de cromo, pode-se fazer as seguintes considerações :

Um aumento em  $J_{N_2^+}/J_{Cr}$  de 0,13 para 4,27 com a energia da partícula mantida em cerca de 11 eV, correspondente ao potencial flutuante, provoca uma marcante densificação no filme, diminuindo acentuadamente a porosidade intra e intercolunar presente na estrutura depositada com baixo fluxo iônico em filmes crescidos com pressão de  $N_2$  de 20 mTorr, a 250 °C, sobre  $SiO_2$ . Os filmes obtidos com estas condições apresentaram estrutura cristalina do tipo B1 (NaCl), com crescimento fortemente orientado na direção (111). O parâmetro de rede na direção do crescimento manteve-se igual ao valor *bulk*, indicando ausência de tensão residual. Filmes depositados sob as mesmas condições, mas com a aplicação de uma voltagem *bias* de - 150 V ao substrato, o que implica em bombardear a superfície com íons de 133 eV, apresentaram uma estrutura danificada pela radiação. Como o valor de  $J_{N_2^+}/J_{Cr}$  em ambos os casos (com ou sem *bias*) é similar, pode-se postular que o valor de  $E_i$  relativamente alto é que induz ao dano verificado.

Os filmes de nitreto de cromo depositados sobre  $SiO_2$  a 250 °C com pressões de  $N_2$  de 5 e 10 mTorr mostram que a microestrutura obtida é acentuadamente dependente da pressão de sputtering. O filme crescido em 5 mTorr apresentou uma estrutura densa, sem qualquer resíduo de porosidade. O parâmetro de rede na direção do crescimento aumentou cerca de 1%, indicando estar o filme sob tensão de compressão. O filme depositado sob 10 mTorr apresentou uma completa falha de adesão ao substrato, devido provavelmente à presença de fortes tensões residuais intracamada.

Filmes de nitreto de cromo crescidos a 500 °C sobre substratos de MgO (001), tanto polidos como somente clivados, mostraram ser epitaxiais, apresentando um parâmetro de rede cerca de 2% maior do que o valor *bulk*, indicando uma tensão residual compressiva, o que significa ter havido um processo de super-relaxação de tensão, tendo em vista que a tensão residual devida à diferença entre os parâmetros de rede do filme e do substrato é trativa. A epitaxialidade ocorreu para filmes depositados sob condições de baixo e alto bombardeamento energético, embora no primeiro caso o filme formado contenha vazios, ainda que de dimensões nanoscópicas. O principal fator responsável pela epitaxialidade dos filmes crescidos sobre MgO foi a temperatura, já que, sob igualdade das demais condições, mas realizando a deposição em 250 °C, não houve formação de filmes epitaxiais. A largura total a meia-altura nos espectros de difração de raios-x dos filmes epitaxiais aumentou com a espessura, indicando a presença de tensões não-homogêneas. A epitaxialidade se manteve mesmo para filmes com espessura de 3  $\mu\text{m}$ .

Não se detectou, dentro dos limites de sensibilidade da espectroscopia eletrônica Auger (cerca de 0,2 at.%) a presença de qualquer contaminante ou impureza que não estivesse restrito somente às camadas mais superficiais do filme, o que pode ser atribuído às condições de ultra alto-vácuo da câmara em que foram realizadas todas as deposições.

A resistividade elétrica dos filmes epitaxiais foi influenciada significativamente pela presença de “degraus”, originados no substrato no processo de clivagem, e reproduzidos no filme durante o seu crescimento sobre substratos não polidos.

A nanodureza dos filmes epitaxiais apresenta um valor um pouco superior ao valor *bulk*. Deve-se realçar que a dureza de filmes finos de nitreto de cromo depende da fase e da orientação cristalina desenvolvida, sendo uma propriedade anisotrópica. O valor encontrado neste trabalho, cerca de 1300 kgf mm<sup>-2</sup> refere-se ao CrN (001).



## Referências bibliográficas

- [1]. D. Wang, e T. Oki, *Thin Solid Films* **185** (1990) 219.
- [2]. Y. Chiba, T. Omura, e H. Ichimura, *J. Mater. Res.* **8** (1993) 1109.
- [3]. P. Ballhause et al., *Mater. Sci. Eng. A* **163** (1993) 193.
- [4]. K. Sugiyama et al., *Nucl. Instr. and Meth. B* **80/81** (1993) 1376.
- [5]. Y. Massiani et al., *Thin Solid Films* **261** (1995) 202.
- [6]. M. Sikkens et al., *Thin Solid Films* **108** (1983) 229.
- [7]. J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* **15** (1978) 188.
- [8]. B. Chapman, *Glow Discharge Processes*. New York, 1980.
- [9]. E. Eser, R. E. Ogilvie e K. A. Taylor, *J. Vac. Sci. Technol.* **15** (1978) 199.
- [10]. R. Hurley, *Vacuum* **34** (1984) 351.
- [11]. H. Fujita et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **19** (1986) 1699.
- [12]. M. Chung, L. Talbot, e K. J. Touryan, *Electric Probes in Stationary and Floating Plasmas: Theory and Application*, Springer-Verlag, New York, 1975.
- [13]. I. M. Podgorny, *Topics in Plasma Diagnostics*, Plenum, New York, 1971.
- [14]. F. F. Chen, in: *Plasma Diagnostics Techniques*, editado por R. H. Huddleston e S. L. Leonard, Academic, New York, 1965.
- [15]. R. M. Clements, *J. Vac. Sci. Technol.* **15** (1978) 193.
- [16]. V. Orlinov et al., *C. R. Acad. Bulg.*, **40** (1987) 53.
- [17]. I. Petrov et al., *Contr. Plasma Phys.* **28** (1988) 157.
- [18]. J. E. Greene et al., in: *Ion-Beam Assisted Film Growth*, editado por T. Itoh, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [19]. J. E. Greene et al., in: *Plasma-Surface Interactions and Processing of Materials*, editado por O. Auciello, A. Gras-Marti, J. A. Valles-Abarca, e D. L. Flamm, NATO ASI Series, Kluwer Academic, Amsterdam, 1990.
- [20]. J. E. Greene et al., *J. Crystal Growth* **79** (1986) 19.
- [21]. J. E. Greene, *Solid State Technology* **30** (1987) 115.
- [22]. F. Adibi et al., *J. Appl. Phys.* **73**, (1993) 8580.
- [23]. L. Hultman. et al., *Thin Solid Films* **205**, (1991) 153.
- [24]. I. Petrov et al., *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** (1992) 265.
- [25]. G. Hakansson et al., *Thin Solid Films* **153**, (1987) 55.

- [26]. B. Window e N. Savvides, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, (1986) 453.
- [27]. I. Petrov et al., *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, (1992) 3283.
- [28]. J. H. Moser et al., *Thin Solid Films* **253** (1994) 445.
- [29]. J. M. Oparowski, R. D. Sisson e R. R. Biederman, *Thin Solid Films* **315** (1987) 313.
- [30]. J. Desmaison, P. Lefort e M. Billy, *Oxid. Met.* **13** (1979) 5.
- [31]. M. Wittmer, J. Noser e H. Melchior, *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 6659.
- [32]. D. McIntyre et al., *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 1542.
- [33]. D. P. Tracy, D. B. Knorr e K. P. Rodbell, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 2671.
- [34]. J. Olowolafe, C. J. Mogab e R. B. Gregory, *Thin Solid Films* **227** (1993) 37.
- [35]. H. Miyazaki et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** (1987) 329.
- [36]. E. R. Weber, *Appl. Phys. A* **30** (1983) 1.
- [37]. J. O. Olowolafe, J. Li e J. W. Mayer, *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 6207.
- [38]. S. W. Russel, J. Li e J. W. Mayer, *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 5153.
- [39]. A. Cross, M. Aboelfotoh e K. N. Tu, *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 3328.
- [40]. C.-A. Chang, *J. Appl. Phys.* **66** (1989) 2989.
- [41]. C.-A. Chang, *J. Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 1543.
- [42]. C.-A. Chang, *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 6184.
- [43]. D.-Y. Shih et al., *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 3052.
- [44]. K. Holloway e P. Fryer, *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 1736.
- [45]. C.-A. Chang, *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 7348.
- [46]. S.-Q. Wang et al., *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 5176.
- [47]. P. Madakson e J. C. Liu, *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 2121.
- [48]. S. Motojima e H. Mizutani, *J. Mater. Sci.* **23** (1988) 3435.
- [49]. H. Hoshimo, H. Yagy e H. Tsuchikawa, *Proc. IEEE 6th Int. VLSI Multilevel Interconnection Conf.*, IEEE, New York, 1989, p. 226.
- [50]. D. S. Gardner et al., *Proc. IEEE 6th Int. VLSI Multilevel Interconnection Conf.*, IEEE, New York, 1989, p. 99.
- [51]. J. Li et al., *Proc. IEEE 8th Int. VLSI Multilevel Interconnection Conf.*, IEEE, New York, 1991, p. 153.
- [52]. J. D. McBrayer, R. M. Swanson e T. W. Sigmon, *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986) 1243.
- [53]. S. P. Murarka, *Mater. Res. Soc. Conf. Proc. VLSI VI*, 1991, p. 179.



- [54]. S. Komyia, et al., *Thin Solid Films* 45 (1977) 433.
- [55]. A. Aubert, et al., *Thin Solid Films* 108 (1983) 165.
- [56]. S. Hofmann e H. A. Jehn, *Werkstoffe und Korrosion*, 41 (1990) 756.
- [57]. A. Schroer, W. Ensinger, e G. K. Wolf, *Mater. Sci. Eng. A* 140 (1991) 625.
- [58]. A. Kawana, e H. Ichimura, in: *High Temperature Corrosion of Advanced Materials and Protective Coating*, edited by Y. Saito, B. Oney e T. Maruyama, Elsevier, Amsterdam, 1992, p.267.
- [59]. R. L. Doolittle, *Nucl. Instr. Methods B* 15 (1985) 344.
- [60]. L. E. Davis e N. C. MacDonald, *Handbook of AES*, 2nd. ed., Phys. El. Ind., Eden Prairie, MN, EUA, 1976.
- [61]. Powder Diffraction File, JCPDS International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, Estados Unidos, 1995.
- [62]. I. Petrov, et al., *Thin Solid Films* 169 (1989) 299.
- [63]. R. V. Stuart, *Vacuum Technology, Thin Films and Sputtering*, Academic, New York, 1983.
- [64]. F. M. d'Heurle, e J. M. E. Harper, *Thin Solid Films* 171 (1989) 5.
- [65]. S. Craig, e G. L. Harding, *J. Vac. Sci. Technol.* 19 (1981) 205.
- [66]. K. H. Müller, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 7906.
- [67]. M. Itoh, e M. Hori, *J. Vac. Sci. Technol. B* 9 (1991).
- [68]. J. A. Thornton, e D. W. Hoffman, *Thin Solid Films* 171 (1989) 5.
- [69]. E. Klokholm, *IBM J. Res. Dev.* 31 (1987) 515.
- [70]. M. D. Drory, M. D. Thouless, e A. G. Evans, *Acta Metall.* 36 (1988) 2019.
- [71]. H. Awano, e T. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L880.
- [72]. K. Klokholm, e J. F. Freedman, *J. Appl. Phys.* 38 (1967) 1354.
- [73]. A. Entenberg, V. Lindberg, K. Fletcher, et al., *J. Vac. Sci. Technol. A* 5 (1987) 3345.
- [74]. D. W. Hoffman, e J. A. Thornton, *Thin Solid Films* 45 (1977) 387.
- [75]. D. W. Hoffman, e J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* 20 (1982) 355.
- [76]. D. W. Hoffman, e J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* 17 (1980) 380.
- [77]. J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (1986) 3059.
- [78]. I. C. Noyan, *Adv. X-Ray Anal.* 35 (1992) 461.
- [79]. I. C. Noyan, T. C. Huang e B. R. Brook, *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 11 (1984) 317.

- [80]. J.-E. Sundgren, *Thin Solid Films* **128** (1985) 21.
- [81]. J.-E. Sundgren, B.-O. Johanson, S.-E. Karlsson, e H. T. G. Hertzell, *Thin Solid Films* **105** (1983) 367.
- [82]. M. Kageyama, H. Hashimoto, e H. Onoda, *29th IEEE/IRPS Conference Proceedings*, 1991, p. 97.
- [83]. F. Edelman, R. Brener, M. Eizenberg, E. Sader, e Y. Dafne, *Thin Solid Films* **228** (1993) 242.
- [84]. J. Musil, e S. Kadlec, *Vacuum* **40** (1990) 435.
- [85]. C. V. Cooper, e R. A. Wagner, *Thin Solid Films* **197** (1991) 293.
- [86]. N. Savvides, e B. Window, *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 225.
- [87]. J. E. Greene, S. A. Barnett, J.-E. Sundgren, e A. Rockett, in T. Itoh (ed.), *Ion Beam Assisted Film Growth*, Elsevier, Amsterdam, 1988, capítulo 5.
- [88]. D. Dobrev, *Thin Solid Films* **92** (1982) 41.
- [89]. J. M. E. Harper, J. J. Cuomo, e H. T. G. Hentzell, *J. Appl. Phys.* **58** (1985) 550.
- [90]. K. Hashimoto, e H. Onoda, *Appl. Phys. Lett.* **54** (1989) 120.
- [91]. J.-E. Sundgren, *Thin Solid Films* **128** (1985) 21.
- [92]. J. Musil, V. Ponlek, S. Kadlec, et al., *Nucl. Instr. Meth.* **37/38** (1989) 897.
- [93]. W. D. Sproul, P. J. Rudnik, e M. E. Graham, *Surf. Coat. Technol.* **39/40** (1989) 355.
- [94]. F. Adibi, I. Petrov, L. Hultman, et al., *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 6437.
- [95]. J. C. Bean, "Silicon-based semiconductor heterostructures", in: *Silicon-Molecular Beam Epitaxy*, eds. E. Kasper e J. C. Bean, CRC Press, 1988. Vol. 2, p. 65.
- [96]. People, e J. C. Bean, *Appl. Phys. Lett.* **49** (1985) 229.
- [97]. S. C. Jain, J. R. Willis, e R. Bullough, *Adv. in Physics* **39** (1990) 127.
- [98]. R. Hull, e J. C. Bean, *CRC Rev. Solid St. Mater. Sc.* **17** (1992) 507.
- [99]. S. C. Jain, J. R. Willis, e R. Bullough, *Adv. in Physics* **39** (1990) 127.
- [100]. J. W. Matthews, S. Mader, e T. B. Light, *J. Appl. Phys.* **41** (1970) 3800.
- [101]. J. W. Matthews, e A.E. Blackeslee, *J. Cryst. Growth* **27** (1974) 118; *ibid*, **29** (1975) 27; *ibid*, **32** (1976) 265.
- [102]. J. H. van der Merwe, *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 117; *ibid*, **34** (1963) 123.
- [103]. M. R. Sardela Jr., Tese de Doutorado, Linköping (Suécia), 1994.
- [104]. D. C. Houghton, *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 2136.
- [105]. B. W. Dodson, *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 37.

- [106]. Q. Wahab, M. R. Sardela Jr., L. Hultman, A. Henry, M. Willander, A. Jansen, e J.-E. Sundgren, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 725.
- [107]. P. M. Fabis, R. A. Crooke, e S. McDonough, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** (1990) 3809.
- [108]. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd. ed., Addison-Wesley, Reading, Massachussets, 1978, p. 284.
- [109]. L. E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, New York, 1971.
- [110]. R. E. Reed-Hill, *Physical Metallurgy Principles*, van Nostrand, New York, 1973.